

Fettsäureester aus Altspeise- und Tierfetten - Reinigung und Fraktionierung durch Winterisierung und Membrantrenntechnik

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

Von Taher Sahlabji
aus Aleppo / Syrien

1. Referent: Professor Dr. mult. Dr.h.c. Müfit Bahadır
2. Referent: apl. Professor Dr. Ulrich Engelhardt
eingereicht am: 09.06.2008
mündliche Prüfung (Disputation) am: 22.07.2008

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Sahlabji T., Wichmann H., Dieckmann H., Jopke P., Bahadir M. (2007): Chemical Aspects of Fractional Crystallisation of Fatty Acid Methyl Esters Produced from Waste Fats. CLEAN, 35 (4), 323-328.

Wichmann H., Sahlabji T., Ohnesorge M., Vogt R., Bahadir M. (2008): Feasibility study on membrane-aided clean-up and fractionation of fatty acid esters produced from waste fats (in Druck).

Tagungsbeiträge

Wichmann H., Dieckmann H., Jopke P., Sahlabji T., Bahadir M. (2006): Deterioration of Fatty Acid Methylesters from Waste Fats during Separation by Fractional Crystallisation. Poster bei 1st International IUPAC Conference on Green-Sustainable Chemistry, September, Dresden, Germany, Supplement 392.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2004 bis Juni 2008 am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der Technischen Universität Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h. c. M. Bahadir angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herren Univ.-Prof. Dr. mult. Dr. h. c. Müfit Bahadir, der mir nicht nur die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit an seinem Institut gegeben hat, sondern durch die kritischen Diskussionen und konstruktiven Anregungen die Arbeit hat.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. H. Wichmann, für seine Betreuung, Unterstützung, stete Hilfsbereitschaft und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herzlicher Dank gilt auch all meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Von ganzem Herzen danke ich meinen Eltern, die mir durch materielle und ideelle Unterstützung sowohl mein Studium als auch meine Promotion erst ermöglicht haben.

Vor allem danke ich ALLAH, dass Er mir das ganze möglich gemacht hat und, dass es so viele nette Menschen in meinem Leben gibt.

| | |
|---|------------|
| Abkürzungsverzeichnis | III |
| 1 Einleitung und Zielsetzung | 1 |
| 1.1 Einleitung | 1 |
| 1.2 Zielsetzung und Untersuchungsumfang | 3 |
| 2 Kühlschmierstoffe in der Übersicht | 5 |
| 3 Nachteile konventioneller Mineralöl-basierter Kühlschmierstoffe und Alternativen | 8 |
| 3.1 Lösungsansatz und Alternativen | 10 |
| 3.1.1 Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe | 10 |
| 4 Alterung von Ölen, Fetten und Fettsäureestern | 16 |
| 4.1 Hydrolyse | 16 |
| 4.2 Oxidation | 17 |
| 4.2.1 Autoxidation | 18 |
| 4.2.2 Photooxygenierung | 21 |
| 4.2.3 Enzymatische Oxidation | 23 |
| 5 Modifikation der Öle, Fette und Fettsäureester | 24 |
| 5.1 Umesterung | 24 |
| 5.2 Hydrierung | 26 |
| 5.3 Fraktionierung durch Kristallisation (Winterisierung) | 26 |
| 5.4 Membrantechnik | 30 |
| 6 Material und Methoden | 34 |
| 6.1 Fettsäuremethylester | 34 |
| 6.2 Versuchsaufbau für die Winterisierung unter Luft | 36 |
| 6.3 Winterisierung der Fettsäuremethylester | 37 |
| 6.4 Fettsäuremuster | 37 |
| 6.5 Versuchsaufbau für die Winterisierung unter Stickstoff | 39 |
| 6.6 Waschen der Stearinphase mit Methanol nach Winterisierung | 39 |
| 6.7 Sauerstoffbindung durch FSME | 39 |
| 6.8 Jodzahl | 40 |
| 6.9 Säurezahl | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 6.10 Oxidationsstabilität | 41 |
| 6.11 Peroxidzahl | 42 |
| 6.12 Elementanalytik | 42 |
| 6.13 Headspace Analytik | 44 |
| 6.14 Untersuchung von Antioxidantien in den FSME | 46 |
| 6.15 Versuchsaufbau für die Dialyse | 47 |
| 7 Ergebnisse und Diskussion | 49 |
| 7.1 Qualitätssicherung | 49 |
| 7.2 Winterisierung unter Luft | 50 |
| 7.2.1 Tierfettmethylester | 50 |
| 7.2.2 Altspeisefettmethylester | 54 |
| 7.2.3 Rapsölmethylester | 55 |
| 7.3 Winterisierung unter Stickstoff | 58 |
| 7.3.1 Tierfettmethylester | 58 |
| 7.3.2 Altspeisefettmethylester | 60 |
| 7.4 Winterisierung von FSME mit Waschen der Stearinphase | 61 |
| 7.5 Sauerstoffbindung durch FSME | 64 |
| 7.6 Elementanalytik der FSME | 67 |
| 7.7 Ergebnisse der Headspace-Analytik | 68 |
| 7.8 Antioxidantien | 69 |
| 7.9 Dialyse | 70 |
| 7.9.1 Reinigung der Esteröle | 72 |
| 7.9.2 Abtrennung freier Fettsäuren | 74 |
| 7.9.3 Abtrennung von gesättigten und ungesättigten Fettsäureester | 75 |
| 7.10 Winterisierungs- und Membrantrennverfahren im Vergleich | 84 |
| 8 Zusammenfassung | 85 |
| 9 Summary | 88 |
| 10 Literaturverzeichnis | 90 |
| 11 Anhang | 99 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------|--|
| a | Jahr |
| AFME | Altspeisefett-Methylester |
| ArachidonSME | Arachidonsäuremethylester |
| ArachinSME | Arachinsäuremethylester |
| AW-Additive | anti-wear Additive |
| BehenSME | Behensäuremethylester |
| BHT | Butylhydroxytoluol (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol) |
| BSE | Bovine spongiforme Encephalopathie |
| Da | Dalton |
| DBU | Deutsche Bundesstiftung Umwelt |
| DGF | Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft |
| DIN | Deutsche Industrie-Norm |
| EP-Additive | extreme pressure Additive |
| EW | Einwaage |
| FFA | free fatty acid |
| FSME | Fettsäuremethylester |
| FTIR | Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie |
| GC | Gaschromatographie |
| h | Stunden |
| HPLC | High Pressure Liquid Chromatography |
| ICP-OES | Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry |
| JZ | Jodzahl |
| K | Kelvin |
| KSS | Kühlschmierstoff |
| kW | Kilo Watt |
| LaurinSME | Laurinsäuremethylester |
| LinolenSME | Linolensäuremethylester |
| LinolSME | Linolsäuremethylester |
| MargarinSME | Margarinsäuremethylester |
| Mass.-% | Massenprozent |
| min | Minuten |
| MS | Massenspektrometrie |
| MSD | Massenselektiver Detektor |
| MWCO | Molecular weight cut-off |

| | |
|----------------|-----------------------------|
| MyristinSME | Myristinsäuremethylester |
| NMR | Kernresonanzspektroskopie |
| ÖISME | Ölsäuremethylester |
| Ox.stab. | Oxidationsstabilität |
| Pa | Pascal |
| PalmitinSME | Palmitinsäuremethylester |
| PalmitoleinSME | Palmitoleinsäuremethylester |
| PCB | Polychlorierte Biphenyle |
| PE-HD | Polyethylen hoher Dichte |
| PIP | Polyisopren |
| POZ | Peroxidzahl |
| PP | Polypropylen |
| RC | Regenerierte Cellulose |
| RME | Rapsöl-Methylester |
| rpm | Rotation pro Minute |
| RT | Raumtemperatur |
| SB | Sauerstoffbindung |
| s | Sekunden |
| Sen | Sensibilisator |
| SL | synthetische Luft |
| StearinSME | Stearinsäuremethylester |
| SZ | Säurezahl |
| t | Tonne |
| T | Temperatur |
| TFME | Tierfett-Methylester |
| tr | Trans |
| Winter | Winterisierung |
| Wt-% | Weight percent |

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Kühlschmierstoffe (KSS) werden bei der Metallbearbeitung als wichtige Hilfsstoffe eingesetzt, um Reibung zu vermindern und Wärme und Späne abzuführen, um so zu verhindern, dass Werkzeuge und Werkstoffe geschädigt werden. Die Entwicklung nativ basierter KSS ist fortgeschritten, wobei als Grundöle bisher im wesentlichen Palmölester eingesetzt wurden. Als Vorteile gegenüber Mineralölprodukten sind höhere Standzeiten, sehr gute tribologische Eigenschaften, leichte Rückführbarkeit aus Schleifschlämmen, Ressourcenschonung, gute biologische Abbaubarkeit, keine Gewässergefährdung und gute Hautverträglichkeit zu nennen [Mühl et al., 1996 a, b, c; Liedtke et al., 1998; Liedtke, 2000].

Allein der nicht konkurrenzfähige Preis dieser Pflanzenöl-basierten Produkte hat bisher eine industrielle Anwendung in größerem Umfang verhindert. Diese Situation könnte sich durch den Zusammenbruch des Marktes für technisches tierisches Fett und Altspeisefette und damit der drastischen Verbilligung dieser Rohstoffe in den letzten Jahren jedoch zukünftig ändern. Tierfett fällt gemeinsam mit Tiermehl bei der Tierkörperbeseitigung an. In Deutschland müssen jährlich 2.7 Mio. t Schlachtabfälle und Tierkörper in Tierkörperbeseitigungsanlagen behandelt werden, woraus 700.000 t Tiermehl und 300.000 t Tierfett resultieren. Bis vor wenigen Jahren wurden diese Abfallstoffe zu einem großen Teil als Tierfutterergänzungsmittel eingesetzt. Aufgrund der BSE-Problematik sollen sie jedoch nicht mehr zurück in die Nahrungskette gelangen. Dieser Verwertungsweg steht daher nicht mehr offen. Unter Altspeisefett versteht man gebrauchtes, evtl. verunreinigtes, überlagertes oder verdorbenes Frittier-, Brat-, Back-, Grill- und Speisefett, das auf Grund von veränderten Eigenschaften nicht mehr für den menschlichen Verzehr bzw. zum bestimmungsgemäßen Gebrauch verwendet werden kann. Laut Schätzungen liegt das Sammelpotential an Brat- und Frittierfetten aus Gastronomie und Lebensmittelindustrie in Deutschland zwischen 150.000 und 380.000 t/a [Süß, 1999]. Die tatsächlich gesammelte Menge beträgt etwa 100.000 bis 120.000 t/a [Kersting et al., 1996]. Die Zwischenfälle der letzten Jahre (z.B. Dioxin- und PCB-Skandal in Belgien; Mineralöl im Hühnerfleisch; Klärschlamm, Hydraulik- und Transformatorenöl, Wachstumsbeschleuniger und Antibiotika im Tierfutter) verstärken das Bestreben, auch leicht kontaminierbare Altspeiseöle und Altfette aus der Futtermittelproduktion zu entfernen, da Schadstoffe über die Tierversütterung in die menschliche Nahrung gelangen können.

In diesem Zusammenhang wurde in einem von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsvorhaben eine alternative Verwertung von Tier- und Altspeisefetten als Kühlschmierstoffe untersucht (DBU, Az. 17205, Kühlschmierstoffe aus Altspeisefetten und technischen tierischen Fetten). Parallel dazu wurde im Rahmen der Initiative InnovationsCentrum Biokatalyse das Vorhaben "Enzymatische Altfettalkoholyse zur Herstellung von Wertstoffen" gefördert (DBU, Az. 13078), wobei es inzwischen mit Hilfe von Enzymen möglich ist, im Temperaturbereich 50 bis 70 °C aus Altfetten und nichtwasser-mischbaren Alkoholen Esteröle zu erzeugen, die ebenfalls im Schmiermittelsektor Anwendung finden sollen [Brenneis et al., 2002; Bahadir et al., 2004; Falk et al., 2004].

Je nach Herkunft der Fette beträgt der Anteil der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren jeweils rund 50 %. Nach Umesterung zu Fettsäuremethylestern (FSME) sollte dieses Gemisch in zwei Fraktionen, in denen die gesättigten bzw. ungesättigten Fettsäureester jeweils angereichert vorliegen, getrennt werden, die beide mit Vorteil vermarktet und in verschiedenen technischen Bereichen eingesetzt werden könnten. So besitzen die Fettsäureester der gesättigten Säuren eine hohe Oxidationsstabilität, was ein entscheidender Vorteil für den Einsatz als KSS-Grundöl in der Metallbearbeitung ist, da so hohe Standzeiten der KSS-Produkte erreicht werden können. Die Methylester der ungesättigten Fettsäuren wären aufgrund ihrer niedrigen Cloud Points gut als wintertauglicher Biodiesel einsetzbar.

Eine großtechnisch bekannte Methode zur Trennung der Fettsäureester bei vergleichsweise geringem Energieeinsatz ist die Fraktionierung durch Kristallisation (Winterisierung), die hier auf die aus den Rohfetten hergestellten Fettsäuremethylester anzuwenden ist. Die Trennung beruht auf unterschiedlichen Schmelzpunkten und Löslichkeiten der Einzelkomponenten [Bockisch, 1993]. Dabei hat der Sättigungsgrad einen größeren Einfluss auf die Trennung als die Länge der Fettsäureketten. Gesättigte, geradkettige Fettsäureester kristallisieren leichter, als die ungesättigten Verbindungen, indem sich Lagen paralleler Fettsäureestermoleküle aufeinander stapeln [Gundstone, 1995]. Durch Anwendung der Winterisierung erhält man eine so genannte Stearinphase (überwiegend C14:0, C16:0, C18:0, C20:0, C22:0) und eine Oleinphase (überwiegend C18:1, C18:2, C18:3, C22:1), in denen die gesättigten bzw. ungesättigten Verbindungen angereichert sind (Anreicherungsgrad üblicherweise 60 bis 80 %) [Käb, 2001]. Technisch sind verschiedene, auf Fettsäuremethylester anwendbare Kristallisationsverfahren bekannt, bei denen man zwischen „trockener“ Kristallisation aus der Schmelze und Kristallisation mit Lösungsmitteln sowie dem Umnetzverfahren unter Erzeugung einer Dispersion/Emulsion unterscheidet [Bockisch, 1993; Gundstone, 1995; Käb, 2001].

Das gemeinsame Funktionsprinzip der Verfahren besteht darin, dass die Löslichkeit der höher gesättigten Fettsäureester im Gemisch durch Kühlung herabgesetzt wird. Danach wird das Kristall-Wachstum durch geeignete Temperatur/Zeit-Programme und durch langsames Rühren verstärkt und gesteuert. Schließlich werden die Kristalle von der flüssigen Phase durch mechanische Verfahren (üblicherweise Vakuumband- oder Vakuumtrommelfilter, semipermeable Membranfilter, Zentrifugation) abgetrennt.

Es ist erforderlich, einen Prozess zu entwickeln, der Ester-Produkte in hoher Qualität aus Fettabfällen liefert, ohne den Vorteil des niedrigen Beschaffungspreis durch besonders hohe Kosten für die Produktion und Veredelung, z.B. Destillation unter vermindertem Druck, Katalytische Hydrierung und Fraktionierungsverfahren zu verlieren [Brenneis et al., 2006]. In diesem Zusammenhang ist der Ansatz der Herstellung der Fettsäureester durch die enzymatische Alkoholyse sicherlich ein wertvoller Schritt [Brenneis et al., 2004; Belafi-Bako et al., 2002].

Membrantechnik könnte als eine kostengünstige und energiesparende Methode, die auch zur Herstellung von maßgeschneiderten technischen Fettsäureestern beiträgt, Anwendung finden. Einige publizierte Arbeiten zielen in diese Richtung, aber sie beziehen sich hauptsächlich auf die Behandlung von Speiseöl [Ebert et al., 2006; Ribeiro et al., 2006; Bhosle et al., 2005; Dube et al., 2007; He et al., 2006; Tarleton et al., 2005; Tsuru et al., 2004; Cao et al., 2008].

1.2 Zielsetzung und Untersuchungsumfang

Bisher ist es teilweise üblich, Esteröle, die aus reinen Fetten oder Ölen zumeist pflanzlicher Herkunft hergestellt wurden, in geringen Anteilen hoch additvierten Kühlschmierstoffen beizumischen. Eines der ehrgeizigen Ziele zweier zuvor genannter, von der DBU geförderter Projekte (Az. 17205 und Az. 13078) war es, aus geringerwertigen Rohstoffen, nämlich technischen tierischen Fetten und Altspeisefetten (stark variable Zusammensetzung, hoher Verschmutzungsgrad, chemische Vorschädigungen), Fettsäureester herzustellen. Abweichend von der zuvor beschriebenen Praxis sollten diese Esteröle am Ende des Herstellungsprozesses von so hoher Qualität sein, dass sie unverschnitten als reine Grundöle möglichst gering additvierter KSS einsetzbar sind. Hieraus wird deutlich, dass der Fraktionierung und Aufreinigung der zunächst hergestellten Fettsäuremethylester eine besondere Bedeutung zukommt. Fettsäureester, die aus natürlichen Fetten durch Umesterung mit kurzkettigen einwertigen Alkoholen gewonnen werden, können durch Kristallisation (Winterisierung) in

zwei Fraktionen (Stearin- und Oleinfraktion) aufgetrennt werden, in denen die gesättigten bzw. ungesättigten Fettsäureester angereichert vorliegen. Die Oxidationsstabilität der Stearinfraktion, als entscheidendes Kriterium für viele technische Anwendungen, sollte parallel zur Erhöhung des Anteils der gesättigten Fettsäureester ansteigen.

Falk [2004] stellte jedoch bei der Winterisierung von FSME in mehreren Stufen fest, dass die Oxidationsstabilität nach anfänglichem Anstieg im weiteren Verlauf wieder drastisch sank, obwohl der Anteil der gesättigten Fettsäureester weiter anstieg und die Jodzahl sich kontinuierlich reduzierte. Es konnte nicht erklärt werden, warum beim Winterisieren zwar der Anteil der gesättigten Fettsäureester sich erhöht und parallel dazu die Jodzahl vermindert wurde, sich aber dennoch die Oxidationsstabilität verschlechterte. Es wurde lediglich angenommen, dass eine Schädigung der Ester bei dem Trennprozess entstand (z.B. beim Filtrieren ohne Schutzgas-Atmosphäre).

Die Qualität der Altspeise- und Tierfette ist, verglichen mit Pflanzenölen und -fetten, schlecht und schwankend. Problematisch sind vor allem Gehalte an Feststoffen, Wasser, Salzen (besonders mit den Elementen Ca, Na, Cl und P), Geruchsstoffen, freien Fettsäuren und Polymeren sowie stark schwankende Anteile der einzelnen Fettsäuren incl. deren Sättigungsgrad [Ribeiro et al., 2006; He et al., 2006; Falk, 2001]. In dem Bestreben, kostenmäßig konkurrenzfähige KSS-Produkte aus den Fetten herzustellen, ergibt sich das Problem, dass die niedrigen Rohstoffkosten in der Produktion derzeit durch viele teure Aufreinigungs- und Veredelungsschritte aufgezehrt werden. Aus den Ölen und Fetten werden üblicherweise durch Fettsplaltung und anschließende Veresterung oder durch direkte Umesterung Fettsäureester hergestellt. In der Praxis werden derzeit Tierfettmethylester, die als Biodiesel verwendet werden sollen, komplett bei erhöhter Temperatur und tiefem Druck (0,1 mbar) destilliert. Freie Fettsäuren werden destillativ oder durch Waschen mit Ethanolamin entfernt. Eine An- bzw. Abreicherung von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren in Fraktionen wird auf der Stufe der freien Fettsäuren bzw. der Ester durch Kombination von Umnetz-, Ausfrier- und Rektifikationsverfahren erreicht. All diese Verfahrensschritte sind technisch und energetisch aufwändig und somit teuer.

Die Aufgabe dieser Arbeit war es, die Vorgänge der möglichen Produktschädigung während des Winterisierungsprozesses aufzuklären und daraus Vorschläge zur Vermeidung dieser Effekte abzuleiten. Darüber hinaus sollte das Aufreinigungs- und Fraktionierungspotential einer Membrantrenntechnik als Alternative zum Winterisierungsverfahren in einer Machbarkeitsstudie im Labormaßstab untersucht werden. Die übergeordnete Zielrichtung dabei war die Konditionierung von Esterölen für den späteren Einsatz als Kühlschmierstoff-Grundöle.

2 Kühlschmierstoffe in der Übersicht

Die Kühlschmierstoffen sind im Allgemeinen flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen mit unterschiedlichen Eigenschaften und Aufgaben, die je nach ihrer Verwendung weitere Hilfsstoffe (Additive) enthalten. Die Verwendung von KSS ist in vielen Bereichen der Industrie und insbesondere in der Metallverarbeitenden Industrie unverzichtbar [HVBG, 1996]. KSS sorgen aufgrund ihrer Zusammensetzung bei der Herstellung von Werkstücken für hohe Oberflächenqualität und die Erhöhung der Fertigungsgeschwindigkeit. Zu den sekundären KSS-Aufgaben sind der Korrosionsschutz von Werkstück und Maschine sowie die Maschinentemperierung zu zählen [Bauman, 1996; Bartz et al., 1994].

In der Bundesrepublik Deutschland werden jährlich rund 1 Mio. Tonnen Schmieröle verkauft. Der Kühlschmierstoffanteil beträgt dabei etwa 6 % [BIVA, 1998]. Die DIN 51 385 differenziert zwischen nichtwassermischbaren und wassermischbaren bzw. wassergemischten KSS. Der Kühlschmierstoff-Verbrauch unterteilt sich in ca. 60 % nichtwassermischbare und ca. 40 % wassermischbare Kühlschmierstoffe. Nichtwassermischbare KSS werden bei Verfahren mit niedrigen Schnittgeschwindigkeiten eingesetzt. Wassermischbare KSS kommen wegen der besseren Kühlwirkung bei Verfahren mit hohen Schnittgeschwindigkeiten zum Einsatz [Kleber, 2000]. Rund 75 % aller Industriebetriebe des produzierenden Gewerbes in Deutschland setzen KSS ein [Baumann, 1996]. Der Verbrauch an nichtwassermischbaren KSS betrug im Jahr 2002 48.170 t und der an wassermischbaren KSS 30.707 t (Abbildung 1) [WBW, 2007].

Kühlschmierstoffe bestehen grundsätzlich aus einem Basisstoff (Grundöl) und aus Zusätzen (Additive). Die Substanzen, die im KSS vorkommen, sind in Primär- und Sekundärstoffe unterteilt. Primärstoffe sind Basisstoffe, Additive und Begleitstoffe (z.B. Verunreinigungen) und stellen den Kühlschmierstoff im Anlieferungszustand dar. Sekundärstoffe entstehen während des Gebrauchs und sind Reaktionsprodukte, Fremdstoffe und Mikroorganismen [HVBG, 1996].

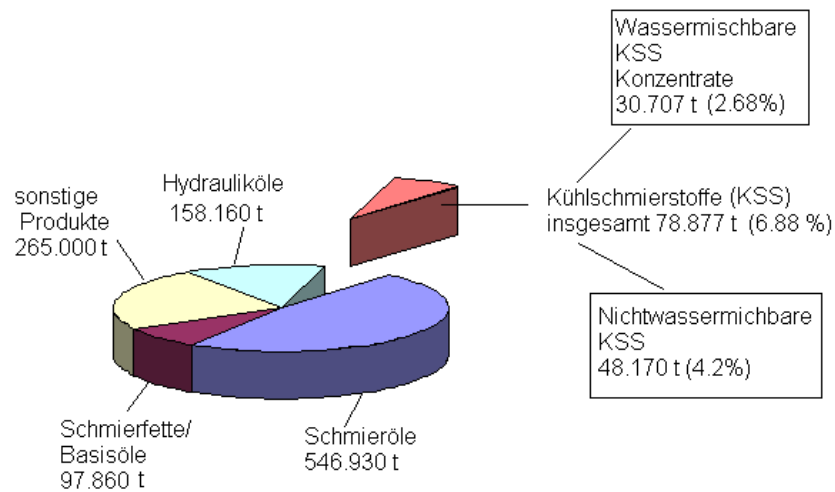


Abbildung 1: Kühlschmierstoff-Anteil am Schmierstoffverbrauch in Deutschland

Grundöle

Grundöle oder Basisstoffe sind die Stoffe, die das Grundgerüst des Kühlschmierstoffes bilden. Sie lassen sich in drei Gruppen aufteilen [Falk, 2004]:

- natürliche Kohlenwasserstoffe (Mineralöle)
- synthetische Kohlenwasserstoffe (Synthetische Öle)
- Öle aus nachwachsenden Rohstoffen

Die Grundöle auf Mineralölbasis bestehen zum überwiegenden Teil aus paraffin-, naphthen- und aromatenbasierten Mineralölsiedeschnitten, die eine große Vielzahl unterschiedlicher Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten [Dettmer, 2006; HVBG, 1996]. Als Grundöl für Schmierstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe werden heute normalerweise vollraffinierte Pflanzenöle verwendet, die aufgrund ihrer Fettsäurezusammensetzung auch bei tiefen Temperaturen flüssig sind. Ein wichtiger Vertreter dieser Stoffgruppe ist das Rapsöl. Der Hauptvorteil der Syntheseöle ist ihr Aufbau aus definierten chemischen Verbindungen. Sie werden durch Reaktion von Carbonsäuren und Alkoholen hergestellt. Es können allerdings auch Fettsäuren und Fettalkohole aus natürlich vorkommenden Ölen und Fetten sowie biologisch hergestellte Alkohole eingesetzt werden [Falk, 2004].

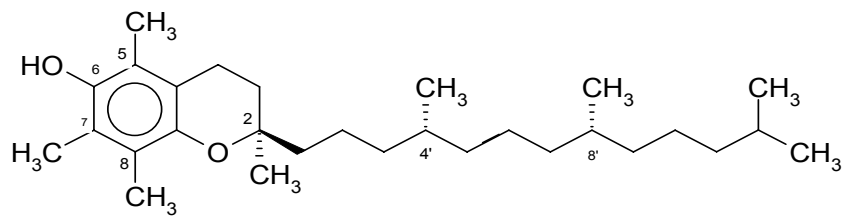
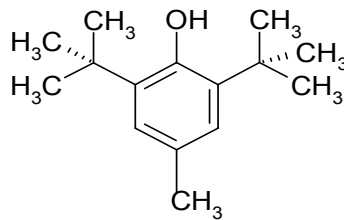
Additive

Die Additive sind überwiegend synthetische Wirkstoffe, die den Grundölen zugesetzt werden, um die physikalischen Eigenschaften des KSS für den Einsatzzweck zu optimieren. Bei nichtwassermischbaren KSS kommen vor allem Verschleißschutzadditive zum Einsatz. Besondere Bedeutung haben dabei AW-Additive (anti-wear) und EP-Additive (extreme pressure). Weitere Additivierungsmöglichkeiten der nichtwassermischbaren KSS sind z.B. Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Antinebeladditive und Entschäumer [Dettmer, 2006; Liedtke, 2000].

Antioxidantien

Allgemein werden Antioxidantien als definierte Verbindungen, die in geringer Konzentration in leicht oxidierbaren Substanzen eingesetzt werden, um eine signifikante Verzögerung oder Verhinderung der Oxidation dieser Substanzen zu verursachen [Sammet, 2004; Yeomans, 2002].

Native Öle und Fette enthalten gewisse Anteile an natürlichen Antioxidantien, wie z. B. Tocopherole und Tocotrienole. Ihr Gehalt kann jedoch je nach Fettrohstoff stark variieren. So weist z.B. Rapsöl einen fünf bis sechsfach höheren Gehalt an Tocopherol auf als Altfett [Dittmer et al., 2004]. Außerdem führen einige, zur Herstellung von Biodiesel notwendige Arbeitsschritte, wie z.B. die Destillation, zu Verlusten an Antioxidantien. Dies trägt zu einer Verschlechterung der Oxidationsstabilität des raffiniertes Öl bei [Belitz et al., 2001]. Auf der anderen Seite ist es in der Praxis üblich, Fettsäuremethylester durch Zugabe von Antioxidantien zu stabilisieren, um eine höhere Lagerstabilität zu erzielen. Dabei kommen synthetische Antioxidantien, wie z.B. Butylhydroxytoluol (BHT), zum Einsatz, deren Wirksamkeit auch für den Einsatz in Biodiesel belegt ist [Dittmer, 2004; Bartz et al., 1994]. In Abbildung 2 sind die Strukturen des α -Tocopherols und des BHT dargestellt.

 α -Tocopherol

BHT

Abbildung 2: Strukturen von α -Tocopherol und BHT

3 Nachteile konventioneller Mineralöl-basierter Kühlschmierstoffe und Alternativen

Arbeitsphysiologie

Die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe der KSS verändert sich während des Gebrauchs u.a. durch die Bildung neuer Stoffe oder den Eintrag weiterer Stoffe von außen. Während des Einsatzes von KSS in Werkzeugmaschinen entstehen Emissionen (Dämpfe und Aerosole), die zu Atemwegserkrankungen z.B. Asthma, Lungenentzündungen und bakteriellen Entzündungen führen können [Dettmer, 2006]. Unter gewissen Bedingungen können sogar krebserzeugende und toxische Gefahrstoffe freigesetzt werden [HVBG, 2006]. Beispielsweise besteht der begründete Verdacht, dass N-Nitrosamine, die sich auch während des KSS-Gebrauches bilden können, Krebserkrankungen beim Menschen auslösen. Die Süddeutsche Metallberufsgenossenschaft hat festgestellt, dass 44 % der gemeldeten Hauterkrankungen auf Kühlschmierstoffe zurückzuführen sind [BGkG, 2005].

Umwelt

Die Beurteilung der ökologischen Wirkung von Schmierstoffen, die in die Umwelt gelangen, hängt von einer Vielzahl von Einzelfaktoren ab. Insbesondere die in Mineralölprodukten enthaltenen Kohlenwasserstoffe wirken auf Säugetiere, Fische und Bakterien toxisch. Sie können erhebliche Umweltschäden bewirken, die als Kontamination des Bodens, Oberflächen-, Grund- und Trinkwassergefährdung sowie Luftverschmutzung auftreten können. Bei den Transporten und Produktionsschritten von Erdöl besteht die Gefahr von Leckagen und Unfällen mit beträchtlicher Belastung für die belebte Umwelt [Dettmer, 2006]. Häufig verursachen Schiffshavarien Ölkatastrophen in küstennahen Gebieten. Teile des Öls bilden mit Meerwasser eine Emulsion, die toxische Wirkungen besitzt [Bahadir, 2000].

Ausschleppung

Kühlschmierstoffe werden auf verschiedenen Wegen aus Werkzeugmaschine ausgeschleppt. Die Verluste durch Leckagen von Maschinen und Leitungen sowie durch Sprüh- und Verdampfungsnebel sind allerdings von untergeordneter Bedeutung. Hingegen erreichen die Ausschleppungen über Werkstücke und Späne (bzw. Schleifschlamm) eine relevante Größenordnung. Die KSS-Ausschleppung kann direkt die Nachfüll- und Entsorgungsmengen und damit die Kosten für den Anwender beeinflussen. Die anfallenden Schleifschlämme sowie die aus der Teilereinigung anfallenden ölhaltigen Waschwässer müssen entsorgt und die ausgeschleppten Mengen durch frischen KSS ersetzt werden. Besonders bei hochpreisigen KSS ist dies ein relevanter Kostenfaktor [Dettmer, 2006].

Entsorgung

Die Kühlschmierstoff-Abfälle aus der Metallbearbeitung (Leckagen aus Maschinen und Leitungen, Waschwasser und Schleifschlämme) sollen in geeigneter Weise entsorgt werden, da bei unkontrollierter Entsorgung der KSS die Umwelt erheblich belastet wird. Die mengenmäßig größte Relevanz bei der Entsorgung KSS kommt den Schleifschlämmen zu. Die Schleifschlämme werden in der Regel nach der Abtrennung eines Teiles des ausgetragenen KSS durch Zentrifugieren in Fässern gesammelt und als besonders überwachungsbedürftiger Abfall durch Entsorgungsunternehmen beseitigt. Allerdings ging das Bundesumweltamt 1999 von ca. 50 % illegaler Entsorgung aus. Der Verbleib der Hälfte der Schleifschlämme bleibt somit im Unklaren [Dettmer, 2006].

Die Entsorgung der Schleifschlämme erfolgt derzeit durch thermische Verwertung in Sonderabfall-Verbrennungsanlagen, Endlagerung auf Deponien oder Entölung durch Extraktionsverfahren (u.a. Extraktion mit Lösungsmitteln). Das Extraktionsverfahren lässt eine hochwertige stoffliche Verwertung von Spänen und KSS zu [Liedtke, 2000; Dettmer, 2006].

3.1 Lösungsansatz und Alternativen

Ein möglicher Ansatz ist, auf ökologisch bedenkliche Kühlschmierstoffe zu verzichten und somit die Belastungen für die Gesundheit und die Umwelt zu reduzieren. Beispielsweise werden sowohl die Minimalmengenschmierung als auch die Trockenbearbeitung in der Metallverarbeitung eingesetzt, sind aber für viele Bearbeitungsprozessen ungeeignet. Andere Ansätze konzentrieren sich auf die Entwicklung arbeitsphysiologisch und ökologisch verträglicherer Kühlschmierstoffe. Native Kühlschmiermittel und synthetische Esterverbindungen sind im Hinblick auf Entsorgung und Hautverträglichkeit unproblematisch [Dettmer, 2006]. Die Bundesregierung legte 1995 einen Bericht zum Einsatz biologisch schnell abbaubarer Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten vor, auf dessen Grundlage der Einsatz dieser Produkte und ihre Verwendung vorangebracht werden sollte [Dettmer, 2006]. Da in dieser Arbeit Fettsäureester aus Fetten und Ölen untersucht wurden, wird auf diese im Folgenden näher eingegangen.

3.1.1 Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe

Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten verursachen keine oder nur relativ geringe Umweltbelastungen, wenn sie als Verlustschmierstoffe oder bei Leckagen in die Umwelt gelangen. Bei den biologisch schnell abbaubaren Schmierstoffen wird grundsätzlich zwischen vier Stoffklassen unterschieden [Falk, 2004]:

- Natürliche Ester (z.B. Rapsöl)
- Synthetische Ester (z. B. Dicarbonsäureester, aromatische Ester, Komplexester) auf Pflanzenöl- oder Mineralölbasis
- Polyalkylenglykole auf Mineralölbasis
- Poly- α -Olefine und verwandte Kohlenwasserstoffe

Natürlich vorkommende Ester und die synthetischen Ester auf Basis von natürlichen Ölen und Fetten sind nicht nur biologisch abbaubar, sondern auch aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Unter Polyalkylenglykolen versteht man Polymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid oder Alkylethern. Als Poly- α -Olefine werden im allgemeinen Polymerisate aus α -Olephinen, wie z.B. Ethylen oder Propylen bezeichnet. Sie werden in der Regel mittels Hydrocracking-Verfahren aus dem bei der Erdöldestillation anfallenden Paraffinbrei hergestellt [Falk, 2004]. Die Rohstoffe für die synthetischen Ester stammen ebenfalls größtenteils aus der Petrochemie. Es können allerdings auch Fettsäuren und Fettalkohole aus natürlich vorkommenden Ölen und Fetten sowie biologisch hergestellte Alkohole eingesetzt werden [Falk, 2004]. Als biologisch schnell abbaubar werden Schmierstoffe klassifiziert, die nach verschiedenen Prüfmethoden zu mindestens 70 % abgebaut werden. Die biologische Abbaubarkeit dieser Stoffe ist hauptsächlich abhängig von der chemischen Struktur des Grundöls und der zugesetzten Additive. Pflanzenöle und synthetische Ester auf Basis von natürlichen Ölen und Fetten erreichen aufgrund ihrer Struktur Abbaugrade von über 90 % [Falk, 2004; Bartz, 2001; Vetter, 2001]. Natürlich vorkommende und synthetische Ester weisen gegenüber Metalloberflächen eine geringere Grenzflächenspannung als Mineralöle auf und führen deshalb zu besserer Benetzung. In allen relevanten Rechtsbereichen ergeben sich bei der Verwendung von biologisch schnell abbaubaren Schmierstoffen Vorteile [Falk, 2004]. Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe sind allerdings aufgrund der höheren Rohstoffpreise und des größeren Synthesaufwands im Vergleich zu den konventionellen mineralölbasierten Produkten derzeit noch teurer und somit eingeschränkt konkurrenzfähig [Falk, 2004]. Allerdings stehen Abfallfette als kostengünstigere Ausgangsstoffe mit ähnlichen chemischen Eigenschaften wie Pflanzenfette zur Verfügung [Falk et al., 2001]. Beim Vergleich der potentiellen Umweltwirkungen im Rahmen einer Ökobilanz (Life Cycle Assessment) erzielte das Mineralölprodukt die schlechtesten Resultate. Die Pflanzenölester nahmen eine Mittelstellung ein, Tierfett- und Altspeisefettester wurden als die umweltverträglichsten Varianten präsentiert [Dettmer, 2006].

Chemische Struktur der Öle, Fette und Fettsäureester

Neben der Bedeutung der Öle und Fette für die menschliche Ernährung existiert ein erheblicher Markt für technische Fette. Eine breite Palette von Produkten (Fettsäuren, Fettsäureamide, -alkohole und -amine, Glycerin, Monoglyceride und Diglyceride) wird hergestellt. Öle und Fette sowie die für die Ver- bzw. Umesterung eingesetzten Alkohole beeinflussen die schmierstoffrelevanten chemischen und physikalischen Eigenschaften eines

auf Monoester basierten Schmierstoffes. Deswegen ist es wichtig, über die chemischen Bestandteile, den Aufbau und die Reaktionen von Ölen, Fetten und Fettsäureestern hinreichende Kenntnisse zu haben um die Reaktionen und Eigenschaften von Schmierstoffen auf Basis von Ölen und Fetten zu verstehen. Die Zahl der hauptsächlichen Bausteine natürlicher Öle und Fette ist relativ gering. Aufgrund von Nebenbestandteilen und den vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten der Bausteine ergeben sich allerdings unterschiedliche Eigenschaften [Bockisch, 1993]. Pflanzliche und tierische Fettöle sind im Wesentlichen Triglyceride, bei denen der dreiwertige Alkohol Glycerin mit langkettigen Carbonsäuren verestert ist. In Abbildung 3 ist der strukturelle Aufbau eines Triglycerids schematisch dargestellt. Aufgrund des symmetrischen Aufbaus des Glycerinmoleküls ergeben sich zwei gleichwertige Außenpositionen, an denen die Fettsäuren verestert sein können sowie eine zweite davon unterschiedliche Mittelposition. Die Eigenschaften des Triglycerids werden durch die Art der Fettsäuren (unterschiedliche Kettenlänge und Sättigungsgrade) und durch ihre Verteilung auf diese Positionen bestimmt [Bockisch, 1993].

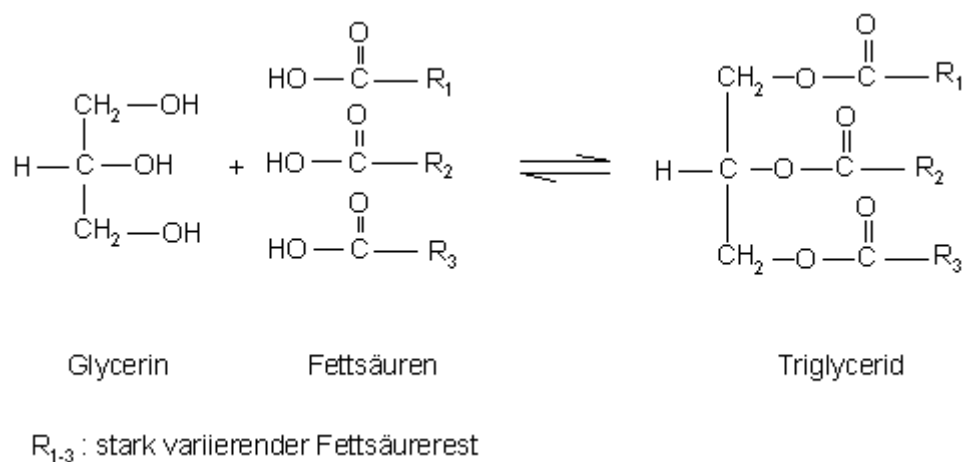


Abbildung 3: Struktureller Aufbau von Triglycerid

Bis heute sind mehr als 200 verschiedene Fettsäuren bekannt, von denen in den Speisefetten lediglich 14 verschiedene vorkommen, die mehr als 98 % des Anteils aller zum menschlichen Verzehr geeigneten Fette ausmachen (vgl. Tabellen 1). Man kann zwischen gesättigten, monounsättigten und polyunsättigten Fettsäuren unterscheiden. Die gesättigten Fettsäuren enthalten keine C=C Doppelbindungen, während ungesättigten Fettsäuren eine (mono) oder mehrere (poly) Doppelbindungen enthalten. Palmitin-, Öl- und Linolsäure kommen zahlreich und in großer Menge vor, während die übrigen in Tabelle 1 angegebenen Carbonsäuren in der Regel nur in geringen Mengen auftreten [Belitz et al.,

2001]. Ungesättigte Fettsäuren haben aufgrund ihres räumlichen Aufbaus (120° Winkel an der C=C Bindung) eine niedrigere Schmelztemperatur und eine niedrigere Viskosität. Daher lassen sich diese nicht so leicht in ein Kristallgitter einordnen wie die geradlinigen gesättigten Fettsäureketten [Bockisch, 1993]. Die Siedetemperatur sinkt auch bei gleicher Anzahl an C-Atomen mit der Abnahme der Sättigung. Die Konfiguration an der Doppelbindungen (cis oder trans) hat neben der Anzahl auch Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Fettsäuren und deren Ester. Ungesättigte Fettsäuremoleküle werden durch trans-Konfigurationen nicht so stark verformt wie durch cis-Konfigurationen. Während die trans-Konfiguration eine gewisse Verkürzung der C-Kette verursacht, bewirkt die cis-Konfiguration eine Krümmung des Fettsäuremoleküls. So verursacht die cis-Konfiguration eine Krümmung des Ölsäuremoleküls von etwa 40° . Die Krümmung des Moleküls wird verstärkt durch eine Zunahme an cis-Konfigurationen [Belitz et al., 2001]. Durch die hydrophoben Wechselwirkungen der Acylreste wird das Molekülgitter stabilisiert. Mit zunehmender C-Zahl steigt die Energie und damit die Temperatur, die zum Schmelzen der Fettsäurekristalle aufgewendet werden muss [Belitz et al., 2001]. Im Vergleich zu ungeradzahligen sowie ungesättigten Fettsäuren können sich die gesättigten Fettsäuren mit gerader C-Zahl regelmäßig im Kristallgitter anordnen [Belitz et al., 2001]. Die geringere Symmetrie der ungeradzahligen Fettsäuren hat zur Folge, dass der Schmelzpunkt der geradzahligen Fettsäuren den der folgenden ungeradzahligen Fettsäuren übersteigt. Bei den ungesättigten Fettsäuren behindert die cis-Konfiguration die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter stärker als die trans-Konfiguration. Die oben dargestellten unterschiedlichen sterischen Verhältnisse bei den ungesättigten Fettsäuren haben zur Folge, dass die Schmelzpunkte in der Reihe 18:0, 18:1 (tr9), 18:1 (9) absinken. Dabei steht *tr* als Symbol für die trans-Konfiguration. Diese Rangfolge ergibt sich aber nur, wenn die Positionen der Doppelbindungen im Molekül vergleichbar sind. Rückt z.B. eine cis-Konfiguration an das Ende des Moleküls, dann liegt der Schmelzpunkt höher (vgl. Tabelle 2) [Belitz et al., 2001].

Tabelle 1: Physikalische Daten der dominierenden Fettsäuren und deren Methylestern [Falk, 2004; Bockisch, 1993; Beliz et al., 2001]

| | | Molekularmasse | | Schmelztemperatur | | Siedetemperatur/ ^{Druck} | | |
|----|--|----------------|-------------|-------------------|-------------|-----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| | | [g/mol] | | [°C] | | [°C/ ^{Pa}] | | |
| | | Säure | Methylester | Säure | Methylester | Säure | Methylester | |
| n | Gesättigte Fettsäure: C _n H _{2n} O ₂ | | | | | | | |
| 8 | Caprylsäure | 144,22 | 158,24 | 16,7 | -36,7 | 240 | 195 | |
| 10 | Caprinsäure | 172,27 | 186,30 | 31,3 | -12,8 | 271 | 228 | |
| 12 | Laurinsäure | 200,32 | 214,35 | 43,5 | 5,1 | 130 ¹³³ | 262 | |
| 14 | Myristinsäure | 228,38 | 242,41 | 54,4 | 19,1 | 149 ¹³³ | 114 ¹³³ | |
| 16 | Palmitinsäure | 256,43 | 270,46 | 62,85 | 30,7 | 167 ¹³³ | 136 ¹³³ | |
| 18 | Stearinsäure | 284,49 | 298,51 | 69,6 | 37,8 | 184 ¹³³ | 156 ¹³³ | |
| 20 | Arachinsäure | 312,54 | 326,57 | 75,4 | 46,4 | 204 ¹³³ | 188 ²⁶⁶ | |
| 22 | Behensäure | 340,59 | 354,62 | 79,9 | 51,8 | 257 ¹³³⁰ | 206 ²⁶⁶ | |
| n | Mono- ungesättigte Fettsäure: C _n H _{2n-2} O ₂ | | | | | | | |
| 16 | Palmitoleinsäure | 254,42 | 268,45 | 0,5 | - | 218-220 ¹⁹⁹⁵ | - | |
| 18 | Ölsäure | 282,47 | 296,49 | 13 | -20 | 176,5 ¹³³ | 166,2 ²⁶⁶ | |
| 22 | Erucasäure | 338,58 | 352,61 | 33,5 | 4 | 265 ¹⁹⁹⁵ | 221-222 ⁶⁶⁵ | |
| n | Poly- ungesättigte Fettsäure: C _n H _{2n-x} O ₂ | | | | | | | |
| n | x | | | | | | | |
| 18 | 4 | Linolsäure | 280,44 | 294,48 | -5,2 | -35 | 160 ¹³³ | 215 ²⁶⁶⁰ |
| 18 | 6 | Linolensäure | 278,42 | 292,46 | -11,0 | -57 | 207 ¹⁸⁶² | 109 ^{2,394} |
| 20 | 8 | Arachidonsäure | 304,46 | 318,49 | -49,5 | - | 217-220 ¹³³⁰ | 200-205 ²⁶⁶ |

Tabelle 2: Einfluss der Anzahl, Konfiguration und Position von Doppelbindungen auf den Schmelzpunkt von Fettsäuren

| Verbindung | | Schmelztemperatur [°C] |
|---------------------|------------------------|------------------------|
| 18:0 | Stearinsäure | 69 |
| 18:1 (tr9) | Elaidinsäure | 46 |
| 18:1 (2) | cis-2-Octadecensäure | 51 |
| 18:1 (9) | Ölsäure | 13,4 |
| 18:2 (9, 12) | Linolsäure | - 5 |
| 18:2 (tr9, tr12) | Linolelaidinsäure | 28 |
| 18:3 (9, 12, 15) | α -Linolensäure | - 11 |
| 20:0 | Arachinsäure | 75,4 |
| 20:4 (5, 8, 11, 14) | Arachidonsäure | - 49,5 |

tr: trans

Wenn die Zahl der Doppelbindungen mit cis-Konfiguration steigt, nimmt der Schmelzpunkt weiter ab. Auch dieses Verhalten ist mit Veränderungen in der Molekülgeometrie der ungesättigten Fettsäuren zu erklären [Belitz et al., 2001]. Gesättigte Fettsäureester weisen eine gute Oxidationsstabilität auf, daher sind diese in Kühlschmierstoffen erwünscht. Es sollte bei der Auswahl der Rohstoffe darauf geachtet werden, dass Öle und Fette, die als Grundöle für Kühlschmierstoffen verwendet werden, einen möglichst hohen Anteil an gesättigten Fettsäuren aufweisen. Der Anteil an gesättigten Fettsäuren befindet sich zwischen 36 und 55 Mass.-% bei technischen Tierfetten und 11 bis 32 Mass.-% im Falle von Altspeisefetten [Sahlabji et al., 2007]. Aufgrund der Vorbelastung von Altspeise- und technische Tierfette weisen diese Veränderungen in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften auf. Es werden beim Erhitzen der Fette z.B. flüchtige Säuren, Aldehyde, Alkohole, Epoxide, verzweigte Fettsäuren, Dimere, mono- und bicyclische Verbindungen, Aromaten, Verbindungen mit trans-Konfiguration, freie Fettsäuren, Mono- und Diacylglyceride, Glycerin, Wasserstoff und CO₂ als Reaktionsprodukte der Autoxidation, Isomerisierung, Polymerisation und Hydrolyse des Fettes freigesetzt [Falk, 2004].

4 Alterung von Ölen, Fetten und Fettsäureestern

Öle und Fette können unter dem Einfluss von Sauerstoff, Wasser, Licht, thermischer Belastung, Schwermetallionen, Enzymen und Mikroorganismen sowie der Anwesenheit von prooxidativen oder Abwesenheit von antioxidativen Stoffen verändert werden. Den Grundreaktionen, die in Betracht kommen, liegen zwei Reaktionstypen zugrunde, die vor allem an der Esterbindung zwischen Alkohol und Fettsäure (Hydrolyse) oder an den Doppelbindungen (Oxidation, Polymerisation) der Fettsäurereste ansetzen [Wisker et al., 2006; Falk, 2004; Belitz et al., 2001].

4.1 Hydrolyse

Für die Hydrolyse der Esterbindungen im Triglyceridmolekül unterscheidet man grundsätzlich zwischen chemischer und enzymatischer Hydrolyse. Bei der chemischen Esterspaltung, im sauren Bereich, ist Wasser als Reaktionspartner notwendig. Da im Speisefett keine basischen Bedingungen herrschen, kommt die alkalische Hydrolyse praktisch nicht vor. Bei Altspeise- und Tierfetten kann eine sauer katalysierte Hydrolyse eintreten, wenn im Fett geringe Mengen Wasser und freie Fettsäuren vorliegen [Wisker et al., 2006; Falk, 2004; Franzke, 1996]. Enzymatische Hydrolyse kommt vor, wenn Mikroorganismen oder Enzyme (z.B. Lipasen) auf die Öle und Fette einwirken. Öle und Fette erweisen sich gegen den alleinigen Angriff von Wasser als resistent. Zu beachten ist jedoch, dass die Aktivität von Mikroorganismen mit dem Wassergehalt steigt. Die Enzyme können von Mikroorganismen stammen oder aus dem Fett selbst [Bockisch, 1993]. Große Mengen an Lipasen können insbesondere von Schimmel, wie z.B. *Aspergillus-niger*-Lipase, erzeugt werden. Man spricht von unspezifischer Esterspaltung, wenn die Fettsäuren des Triglyceridmoleküls an den Positionen 1, 2 und 3 gleichermaßen abgespalten werden. Bei positionsspezifischer Esterspaltung werden die Fettsäuren an der Position 1 und 3 bevorzugt abgespalten. Wenn Öl- und Linolsäure bevorzugt abgespalten werden, spricht man von substratspezifischer Esterspaltung. Abbildung 4 stellt die positionsspezifische Esterspaltung dar, wie sie z.B. durch *Aspergillus-niger*-Lipase katalysiert wird [Belitz et al., 2001; Falk, 2004].

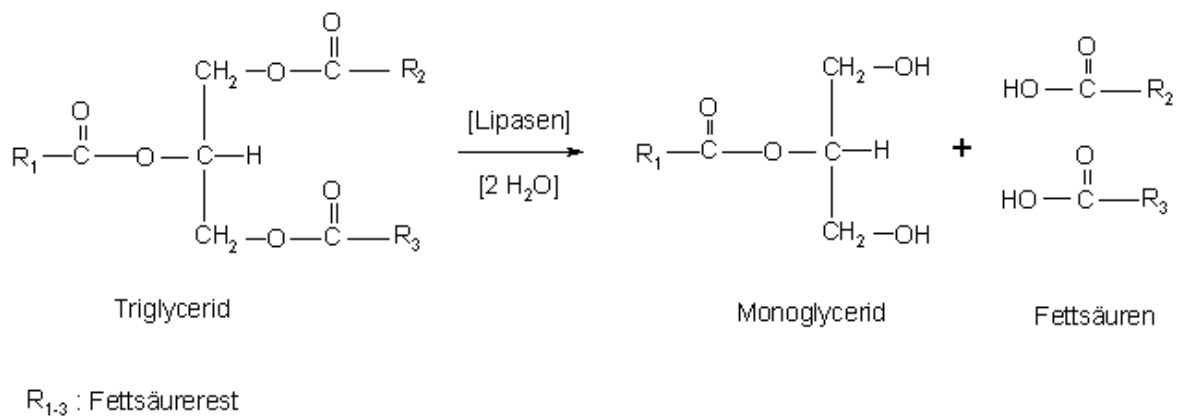


Abbildung 4: Lipase katalysierte positionsspezifische Esterspaltung

In erster Linie können freie Fettsäuren und Di- und Monoglyceride als Spaltprodukte sowohl bei der chemischen als auch bei der enzymatischen Hydrolyse entstehen [Bockisch, 1993; Belitz et al., 2001]. Diese abgespaltenen freien Fettsäuren können als autokatalytische Substanzen wirken, wobei sie zusätzlich zur Beschleunigung der Hydrolyse führen. Sie sind leichter oxidierbar als veresterte Fettsäuren und führen damit zur weiteren Alterung der Öle und Fette [Falk, 2004; Franzke, 1996]. Bei der Fettsäuremonoester-Herstellung tragen freie Fettsäuren zum Katalysatorverlust bei und wirken sich daher störend auf den Umesterungsprozess aus [Süß, 1999; Falk, 2004]. Da freie Fettsäuren an Werkzeugen und Werkstücken korrosiv wirken können, sind sie im fertigen Schmierstoff unerwünscht [Pfeiffer et al., 1996].

4.2 Oxidation

Die in Ölen und Fetten in Gegenwart von Sauerstoff entstehenden chemischen und physikalischen Veränderungen werden als Oxidation oder Alterung bezeichnet [Bartz et al., 1994]. Man kann auch bei der Oxidation von Ölen und Fetten grundsätzlich zwischen enzymatischer und chemischer Oxidation unterscheiden. Während bei der Hydrolyse von Ölen und Fetten die Esterbindung zwischen der Fettsäure und dem Alkohol gespalten wird, finden die Oxidationsprozesse hauptsächlich an den Allyl-Gruppen der Fettsäureketten statt [Belitz et al., 2001; Franzke, 1996]. Fette mit ungesättigten Fettsäuren, vor allem mit mehrfach ungesättigten, sind durch Luftsauerstoff leicht oxidierbar, dagegen sind gesättigte Fettsäuren gegenüber Oxidation relativ stabil [Wisker et al., 2006]. Sowohl bei der enzymatischen als auch der chemischen Oxidation entstehen hauptsächlich Monohydroperoxide als

Oxidationsprodukte, die in vielfältiger Weise unter Molekülaufbau und –abbau weiterreagieren können, so dass am Ende eine große Anzahl an Verbindungen daraus resultiert (Abbildung 5) [Bockisch, 1993; Belitz et al., 2001; Franzke, 1996].

4.2.1 Autoxidation

Bei der chemischen Oxidation, die auch als Autoxidation bezeichnet wird, können ungesättigte Fettsäuren unter dem Einfluss von Luftsauerstoff Hydroperoxide bilden; diese sind instabil und reagieren in einer Kettenreaktion schnell weiter (vgl. Abbildung 5) [Bartz et al., 1994; Belitz et al., 2001; Franzke, 1996; Falk, 2004; Bockisch, 1993]. Die Autoxidation läuft über komplexe radikalische Reaktionsmechanismen ab. Bei Radikalreaktionen an ungesättigten Fettsäuren wird ein Wasserstoffatom homolytisch unter Zurücklassung eines ungebundenen Elektrons abgespalten. Methylengruppen, die in Allylstellung stehen, reagieren leicht.

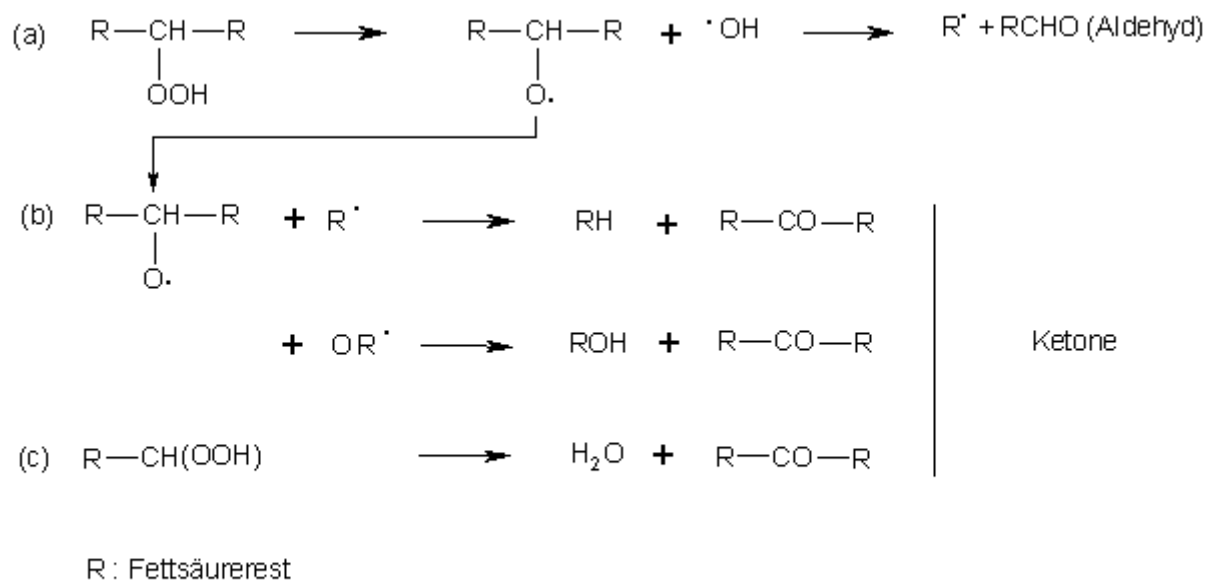


Abbildung 5: Reaktion der Hydroperoxide zu Aldehyden und Ketonen

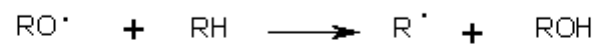
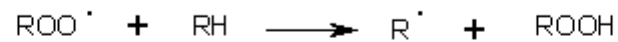
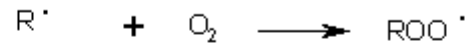
Das nach Abspaltung eines H-Atoms auftretende Fettsäureradikal ist resonanzstabilisiert, so dass es zur Verschiebung der Doppelbindung und zu unterschiedlichen Produkten kommen kann [Wisker et al., 2006]. Wie in Abbildung 6 gezeigt, wird der Autoxidation-Prozess als Radikalkettenreaktion gedeutet, die durch die Stufen Kettenstart (Induktionsperiode), Wachstum, Verzweigung und Abbruch gekennzeichnet ist [Belitz et al., 2001; Falk, 2004]. Die Geschwindigkeit der Autoxidation ist abhängig von den in Ölen und Fetten vorhandenen Doppelbindungen, der Konzentration und Wirksamkeit von Pro- und Antioxidantien, dem Sauerstoff-Partialdruck, Schwermetallionen, Temperatur und Licht (bestimmte Stoffe wirken als Radikalfänger, die zu Kettenabbruch führen). Aus Tabelle 3 geht hervor, dass die Oxidationsgeschwindigkeit und die Länge der Induktionsperiode von der Fettsäurezusammensetzung eines Fettes abhängt. Je mehr Allylgruppen im Fettsäuremolekül gefunden werden, desto kürzer ist die Induktionsperiode und desto schneller verläuft die Oxidation [Belitz et al., 2001].

Tabelle 3: Induktionsperiode und relative Oxidationsgeschwindigkeit verschiedener Fettsäuren bei 25 °C

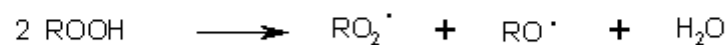
| Fettsäure | Zahl der Allylgruppen | Induktionsperiode (h) | Relative Oxidationsgeschwindigkeit |
|--------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 18 : 0 | 0 | - | 1 |
| 18 : 1 (9) | 1 | 82 | 100 |
| 18 : 2 (9, 12) | 2 | 19 | 1200 |
| 18 : 3 (9, 12, 15) | 3 | 1,34 | 2500 |

Kettenstart: Bildung von Peroxy- (ROO^\bullet), Alkoxy- (RO^\bullet), oder Alkylradikalen (R^\bullet)

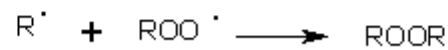
Kettenwachstum:



Kettenverzweigung:



Kettenabbruch: Bildung von stabilen Produkten

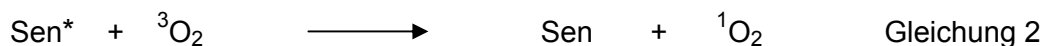
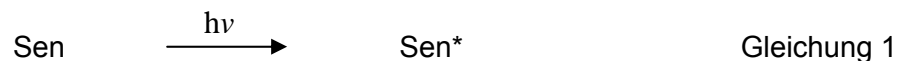


R : Fettsäurerest

Abbildung 6: Teilreaktionen bei der Autoxidation von Fetten [Bartz et al., 1994; Belitz et al., 2001]

4.2.2 Photooxygenierung

Photooxygenierung ist die Bezeichnung für die Reaktion von Sauerstoff im Singulettzustand mit den Allylgruppen. Bei der Photooxygenierung entstehen Hydroperoxide, die durch Schwermetallionen und Häminverbindungen zu Radikalen umgesetzt werden, die dann die Autoxidation der ungesättigten Fettsäuren starten können. Da der Sauerstoff normalerweise im Triplettzustand ($^3\text{O}_2$) vorliegt und die Fettsäure sich in Singulett-Elektronenkonfiguration befindet, ist eine direkte Reaktion von Sauerstoff mit einer Fettsäure nicht ohne weiteres möglich. Unter Aufnahme von Energie (Licht) geht der Sauerstoff in den Singulettzustand ($^1\text{O}_2$) über und kann anschließend mit ungesättigten Fettsäuren reagieren. Bei der Autoxidation der Fette wirken verschiedene Substanzen als Sensibilisatoren (Sen). Dabei sind zwei Reaktionstypen zu beobachten. Beim ersten Reaktionstyp gelangt der Sensibilisator durch Aufnahme von Energie in Form von Licht in einen angeregten Zustand (vgl. Gleichung 1), wo er mit der Fettsäure unter Bildung von Radikalen reagiert und eine Autoxidation auslöst. Dagegen wird beim zweiten Reaktionstyp der Sauerstoff zum Singulettzustand aktiviert (vgl. Gleichung 2) [Belitz et al., 2001; Falk, 2004].



In Abbildung 7 ist als Beispiel die Reaktion von Sauerstoff im Singulettzustand mit den Allylgruppen von Linolsäure dargestellt. Diese Reaktion (Photooxygenierung) kann zu vier verschiedenen Hydroperoxiden führen.

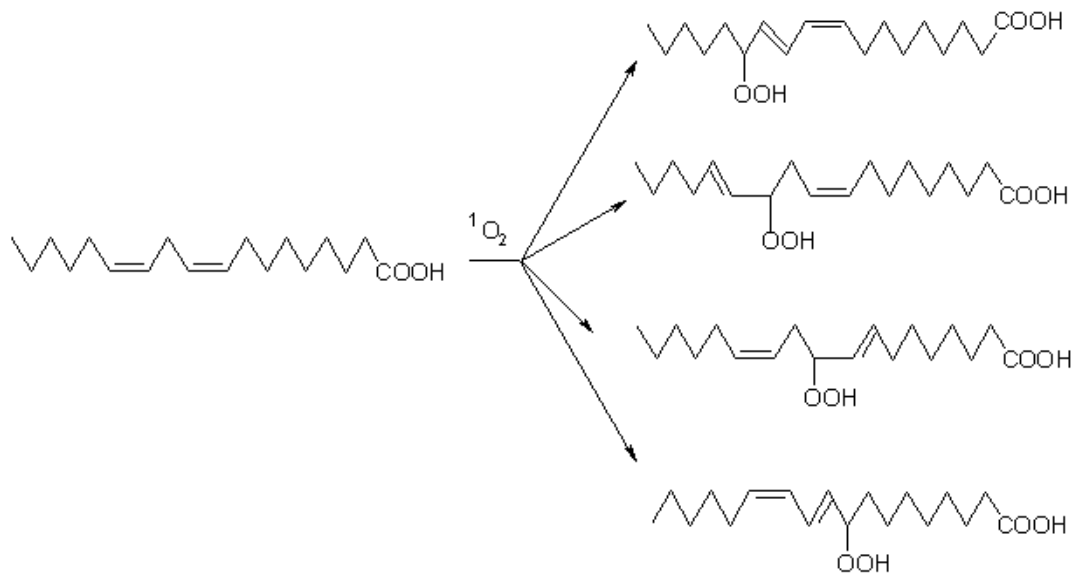
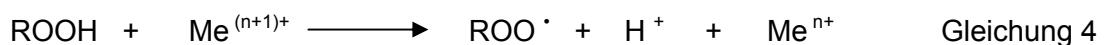


Abbildung 7: Bildung von Hydroperoxiden durch Photooxygenierung von Linolsäure

Schwermetallionen kommen in Spuren in Ölen und Fetten vor. Sie können die Startreaktion der Autoxidation begünstigen. In erster Linie kommen Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} und Mn^{2+} als Katalysatoren in Frage. Die Schwermetallion-Konzentration, die zur Autoxidation eines Fettes führen kann, hängt von der Art des Schwermetalls und von der Fettsäurezusammensetzung ab. Öle mit relativ hohem Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren sollten weniger als 0,01 mg/kg (Cu) und 0,03 mg/kg (Fe) enthalten. Dagegen liegen im Fall von Fetten mit hohem Sättigungsgrad die Grenzkonzentrationen mit etwa 0,2 mg/kg (Cu) bzw. 2 mg/kg (Fe) höher. Schwermetallionen (Me) können die Autoxidation der Öle und Fette starten, indem sie bereits vorhandene Hydroperoxide unter Bildung von Radikalen spalten (vgl. Gleichung 3 und 4) [Beliz et al., 2001; Frankel, 1998].



Ein Schwermetallion mit niedriger Oxidationsstufe reagiert mit dem Hydroperoxid schneller als ein oxidiertes Metallion. Der pH-Wert hat einen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der schwermetallkatalysierten Autoxidation. Die stärkste katalytische Wirkung von Fe und Cu liegt bei pH 5,5 – 6,0.

4.2.3 Enzymatische Oxidation

Bei der enzymatischen Oxidation der Öle und Fette wirken Lipoxygenasen oder Häminproteine als Katalysatoren. Es sind Metallproteine mit einem Fe-Ion im aktiven Zentrum. Während Lipoxygenasen Polyalkenfettsäuren, die ein 1-cis, 4-cis-Pentadien-system enthalten (Linol-, Linolen-, Arachidonsäure), zu den entsprechenden Monohydroperoxiden oxidieren, oxidieren Häminproteine die Fettsäurehydroperoxide zu Peroxyradikalen, die eine Peroxidation initiieren [Belitz et al., 2001; Franzke, 1996]. Lipoxygenasen kommen vor allem in Pflanzen vor. In Abbildung 8 ist als Beispiel die Bildung von konjugierten cis-trans-Hydroperoxiden durch enzymatische Oxidation von Linolsäure mittels einer Lipoxygenase dargestellt [Belitz et al., 2001; Falk, 2004].

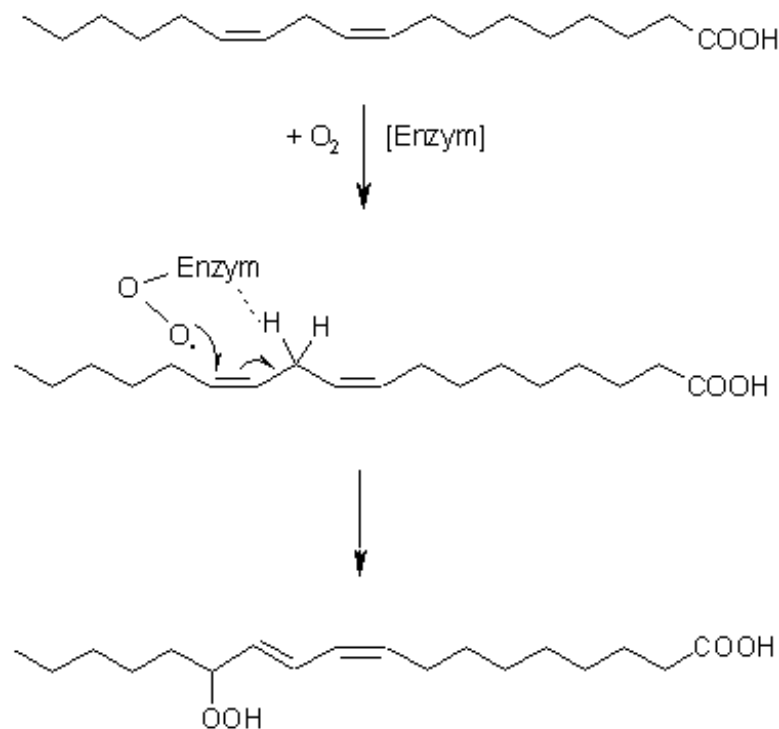


Abbildung 8: Bildung eines Hydroperoxids durch enzymatische Oxidation von Linolsäure

Unter Einfluss von Lipoxygenasen wird ein Wasserstoffatom aus der Methylengruppe des 1,4-Pentadiensystems abgespalten und zum Proton oxidiert. Das vom Enzym gebundene Linolsäureradikal lagert sich in ein konjugiertes Diensystem um und reagiert mit Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyradikals. Dieses wird vom Enzym reduziert und nach Aufnahme eines Protons als Hydroperoxid freigegeben [Belitz et al., 2001; Falk, 2004; Wisker et al., 2006].

5 Modifikation der Öle, Fette und Fettsäureester

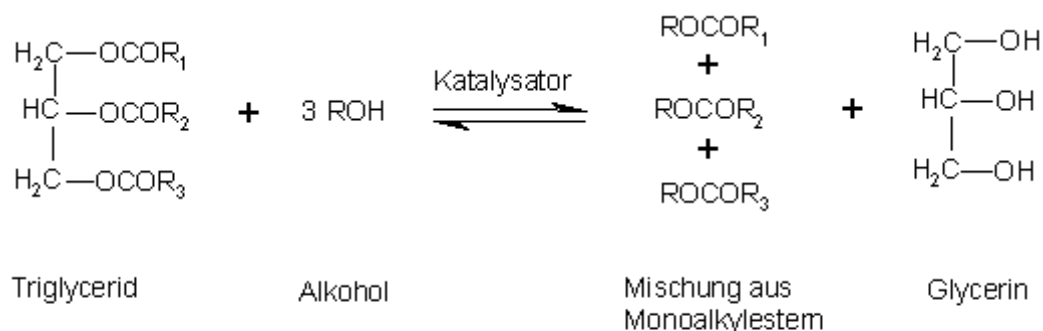
Öle und Fette erfüllen nicht immer die Anforderungen, die an sie gestellt werden, um den Endprodukten, hier KSS, die benötigten Eigenschaften zu verleihen. In diesem Fall müssen Öle und Fette modifiziert werden. Umesterung, Hydrierung und Fraktionierung durch Kristallisation stellen hier z.B. geeignete Maßnahmen dar. Diese Prozesse unterscheiden sich im Wesentlichen dadurch, dass es sich bei der Umesterung und Hydrierung um ein chemisches Verfahren handelt, bei der Fraktionierung durch Kristallisation um ein physikalisches Verfahren [Bockisch, 1993]. Bei Letzterer werden Fraktionen eines Fetts aufgrund unterschiedlicher Schmelzpunkte oder Löslichkeiten voneinander getrennt, ohne die Fettmoleküle zu verändern. Als weitere Trennverfahren kommen flüssig-flüssig Extraktion, Extraktion mit überkritischem CO₂, chromatographische Methoden, Membranfiltration und fraktionierte Destillation in Frage [Parmentier, 2000]. Nachfolgend werden Umesterung, Hydrierung, Fraktionierung durch Kristallisation und Membrantrenntechnik beschrieben.

5.1 Umesterung

Die Umesterung bietet die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften, besonders die Kristallisationseigenschaften, zu verändern, indem die Fettsäuren getrennt und anschließend, neu angeordnet, wieder als Triglycerid zusammengesetzt werden [Bockisch, 1993]. Man unterscheidet generell zwischen katalytischer und enzymatischer Umesterung, wobei bei der katalytischen Umesterung ein Katalysator (in der Regel eine starke Säure oder Basis) genutzt und bei der enzymatischen Umesterung Enzyme (z.B. Lipase) eingesetzt werden [Brenneis et al., 2006]. Unter Umesterung versteht man die Reaktion, bei der ein Ester durch Austausch des Alkohols in einen anderen Ester umgewandelt wird. Das allgemeine Reaktionsschema jeder Umesterung wird in Gleichung 5 gezeigt [Schuchardt et al., 1998].



Bei der Umesterung von natürlich vorkommenden Ölen und Fetten reagiert das Triglycerid mit einem Alkohol in Anwesenheit eines Katalysators, wobei eine Mischung aus Monoalkylestern und Glycerin entstehen. [Schuchardt et al., 1998] (Abbildung 9). Die entstehenden Monoalkylester unterscheiden sich wesentlich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften von den ursprünglichen Triglyceriden.



R_{1-3} : Fettsäurerest

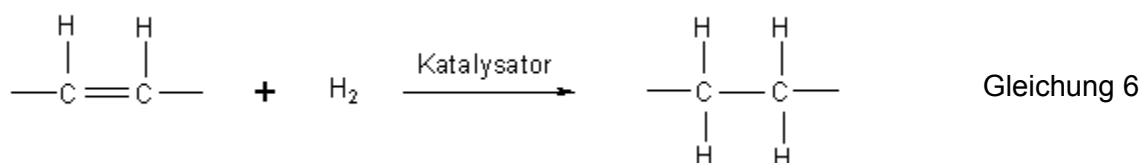
Abbildung 9: Umesterung von Ölen und Fetten

Der gesamte Prozess besteht aus einer Sequenz von drei aufeinander folgenden und reversiblen Reaktionen, bei denen Di- und Monoglyceride als Zwischenprodukte entstehen. Mehrere Aspekte, wie die Art des Katalysators (Alkali oder Säure), molares Verhältnis von Alkohol und Fett, Temperatur, Reinheit der Reaktanden (hauptsächlich Wasser) und Gehalt an freien Fettsäuren haben einen Einfluss auf den Verlauf der Umesterung. Der genaue Reaktionsmechanismus unterscheidet sich grundsätzlich bei der basisch und der sauer katalysierten Umesterung. Beim sauren Prozess werden vor allem Brønsted-Säuren, vorzugsweise Sulfonsäuren und Schwefelsäure als Katalysator verwendet. Diese Katalysatoren ergeben zwar sehr hohe Ausbeuten an Alkylestern (> 99 Mass.-%), aber die Reaktionen sind langsam. Es werden Temperaturen von über 100 °C und mehr als 3 h Zeit benötigt, um eine komplette Umstellung zu erreichen [Schuchardt et al., 1998; Falk, 2004]. Die basisch katalysierte Umesterung von Ölen und Fetten läuft grundlegend schneller ab als die sauer katalysierte Reaktion. Aus diesem Grund und aufgrund der Tatsache, dass alkalische Katalysatoren weniger korrosiv wirken als saure Verbindungen, werden im industriellen Umesterungsprozess meist basische Katalysatoren verwendet, wie Alkalimetall-Alkoholate und -hydroxide sowie Natrium- oder Kaliumcarbonate.

Da hydrolytisch wirkende Enzyme verfügbar sind und leicht mit ihnen zu arbeiten ist, finden sie weitgehende Anwendung in der organischen Synthese. Sie benötigen keine Coenzyme und sind relativ stabil. Obwohl Enzym-Katalysierte Umesterungsprozesse noch nicht in technischer Anwendung sind, wurden neue Ergebnisse in der Literatur vorgestellt [Posorske, 1984; Posorske et al., 1988; Brenneis et al., 2006; McNeill, 1991]. Die gemeinsamen Aspekte dieser Studien bestehen in der Optimierung der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, pH-Wert, Art der Mikroorganismen, die das Enzym erzeugen, etc.), um geeignete Parameter für eine industrielle Applikation zu finden.

5.2 Hydrierung

Die Hydrierung wird neben den Umesterungs- und Fraktionierungsverfahren als weitere Methode zur Modifizierung von Ölen und Fetten durch Umwandlung von ungesättigten in gesättigte Fettsäuren verwendet. Das Prinzip der Hydrierung beruht darauf, dass der Wasserstoff an die Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren mit Hilfe eines Katalysators angelagert, was eine Steigerung des Sättigungsgrades durch Verringerung der Doppelbindungen bewirkt. Bei der Hydrierung findet die Addition des Wasserstoffs an den Doppelbindungen der Fettsäure-Moleküle statt [Bockisch, 1993]. Bei den für die Hydrierung gewählten Katalysatoren, Temperaturen und Drücken reagieren der Alkoholrest und die Carbonylgruppe nicht. Eine Gesamtreaktion der katalytischen Hydrierung ist in Gleichung 6 dargestellt [Falk, 2004].



5.3 Fraktionierung durch Kristallisation (Winterisierung)

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Ester-basierten Schmierstoffes sind von der Fettsäurezusammensetzung abhängig. Eine gute Oxidationsbeständigkeit des Kühlschmierstoffes ist sehr wichtig, um ausreichend lange Schmierstoffstandzeiten zu erzielen. Das kann durch Verwendung von Esterbasieren Schmierstoffen mit einem hohen Gehalt an gesättigten und möglichst niedrigem Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren erfüllt werden [Bongart, 2001; Vetter, 2001; Falk, 2004]. Die Winterisierung bietet die

Möglichkeit, Fettsäure- und Fettsäureester-Gemische, die unterschiedliche Schmelzpunkte und/oder Löslichkeiten besitzen, voneinander zu trennen und so aus einem Fettsäureester eine oder mehrere Stearinfractionen (gesättigte Fettsäureester angereichert) oder Oleinfractionen (ungesättigte Fettsäureester angereichert) zu gewinnen. Dabei hat der Sättigungsgrad einen größeren Einfluss auf die Trennung als die Länge der Fettsäureketten. Durch Abkühlen erreicht eine Schmelze einen instabilen Zustand und als Folge setzt Kristallisation ein [Bockisch, 1993]. Die Kristallstruktur von Fettsäuren ist von verschiedenen Aspekten, nämlich der Kristallisationstemperatur, der geraden oder ungeraden Anzahl von C-Atomen und der Anzahl und Lage von Doppelbindungen, abhängig. Dabei kristallisieren sie in unterschiedlich stabilen Kristallformen aus. Gesättigte FSME bilden nur eine stabile Kristallform aus, die als β' -Struktur bezeichnet wird, während von ungesättigten FAME in der Literatur keine Kristallstruktur zu finden ist [Gundstone et al., 1995]. Während die gesättigten Fettsäureester sich jeweils linear, parallel und mit entgegengesetzten Enden zueinander anordnen, bildet sich bei ungesättigten Fettsäureester zwischen den Ketten eine Art Fischgrätenmuster. Die Winklung an den cis-Konfigurationen erschwert die Einordnung in ein Kristallgitter und sorgt für wesentlich niedrigere Schmelzpunkte von ungesättigten Fettsäureestern [Gundstone et al., 1995; Akoh et al., 2002].

Die β' - Kristallstruktur von Stearinsäuremethylester und im Vergleich dazu die Struktur von Ölsäure sind in Abbildung 10 dargestellt [Gundstone et al., 1995]. Zur Initiation des Kristallwachstums können Partikel, sogen. Kristallisationskeime, eingesetzt werden, die aus Keimen der auskristallisierenden Substanz bestehen. Kristallkeime sind Formen, die sich als Zwischenstadium auf dem Weg vom amorphen (unorganisierten) zum kristallinen (organisierten) Zustand befinden. Die Kristalle wachsen ausgehend von den Keimen sehr schnell. Die Kristallisation erfolgt auch schneller, wenn man das zu fraktionierende Fett mit Kristallisationskeimen impft, wobei zu berücksichtigen ist, dass die Keime bestimmte Voraussetzungen erfüllen müssen. Sie müssen in einer Modifikation vorliegen, die bei der entsprechenden Temperatur kristallisieren kann. Neben der richtigen Wahl der Impfkristalle ist auch zu beachten, dass die selbst in geschmolzenen Fetten vorliegenden Kristallkeime durch längeres Erwärmen weit über den Schmelzpunkt (10 bis 20 K) zerstört werden, damit eine wirklich neue Kristallisation erreicht wird. Ziel einer technischen Kristallisation ist es, eine niedrige Keimbildungsgeschwindigkeit und eine hohe Geschwindigkeit des Kristallwachstums zu erreichen.

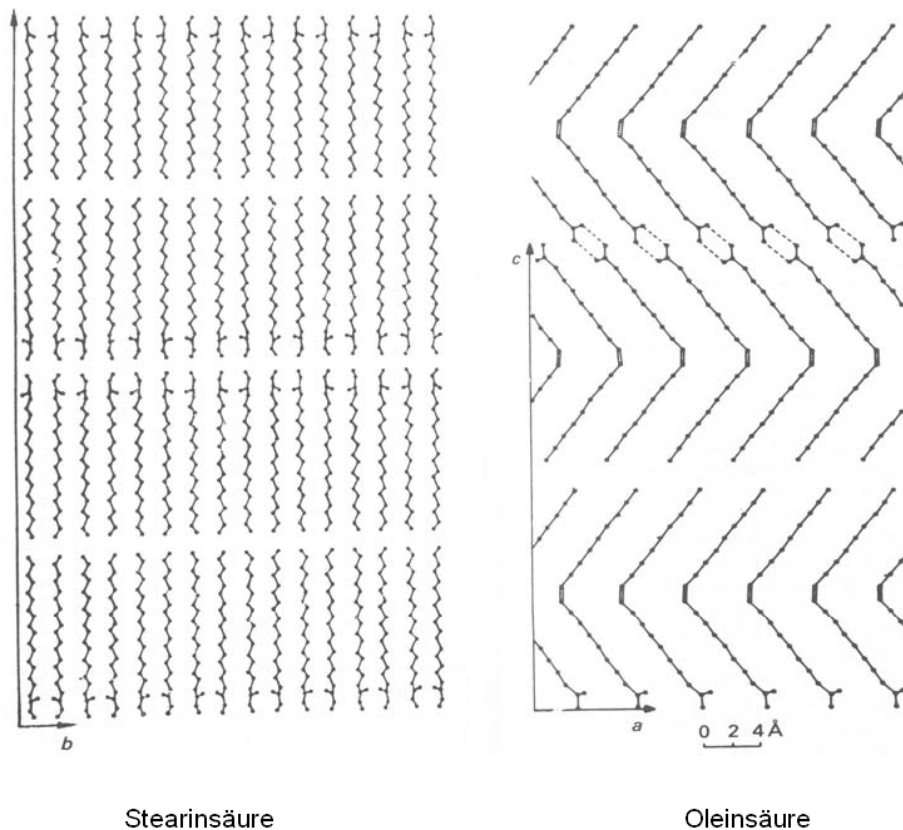


Abbildung 10: Kristallstruktur von Stearinsäuremethylester und Ölsäure

Es ist erforderlich, die Keimbildung so zu steuern, dass nicht zu viele Keime entstehen, die dann zu kleinen Kristallen führen würden. Da die Kristallkeime der hochschmelzenden Triglyceride in Ölen und Fetten durch geschickte Temperaturführung die Keime für das Wachstum niedriger schmelzender Anteile bilden, ist eine moderate, gut gesteuerte Abkühlrate erforderlich. Man kann zwischen primärer Keimbildung, wenn sie sich von selbst bilden, und sekundärer Keimbildung, wenn sie durch Einfluss von außen entstehen (aus fremden Partikeln, durch Impfen mit Kristallen etc.), unterscheiden. Verunreinigungen der Öle, Fette und Fettsäureester können einen hohen Einfluss auf den fraktionierten Kristallisations-Prozess haben, wobei sie z.B. die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzen, sowie die Keimbildung und das Kristallwachstum beeinflussen können [Bockisch, 1993].

Die drei zur Zeit angewandten Fraktionierungsverfahren sind Trockenfraktionierung (ohne Hilfsstoffe), Nassfraktionierung (mit Lösungsmittel) und die so genannte Lanza-Fraktionierung (mit Netzmittel) [Bockisch, 1993; Gundstone et al., 1995; Käß, 2001].

Alle drei Verfahren haben folgende vier wesentliche Schritte gemeinsam [Hoffmann, 1989; Falk, 2004]:

1. Durch Kühlen der zu fraktionierenden Fette oder Fettsäureester wird die Löslichkeit der höher gesättigten Fettsäureester im Gemisch herabgesetzt, was zu einer (Über-) Sättigung führen soll.
2. Durch Mischen und/oder Animpfen der gekühlten übersättigten Schmelze bzw. Lösung werden Kristallisationskeime geschaffen, und als Folge wird das Kristallwachstum angeregt.
3. Durch geeignete Temperatur/Zeit- Programme und durch langsames Rühren wird das Kristallwachstum verstärkt und die Kristallisationswärme abgeführt.
4. Durch verschiedene mechanische Trennverfahren werden die entstehenden Kristalle von der Schmelze abgetrennt.

Die Trockenfraktionierung ist das einfachste technische Fettfraktionierungsverfahren. Hier erfolgt die Trennung ausschließlich aufgrund der unterschiedlichen Schmelzpunkte der einzelnen Komponenten. Das zu fraktionierende Fettsäureestergemisch wird dabei langsam bis zur Kristallbildung abgekühlt und über eine bestimmte Zeitspanne bei dieser Temperatur belassen, um das Wachstum von Kristallen zu gewährleisten. Der Prozess erfolgt in Kristallisatoren: gekühlten, langsam mischenden Rührwerksbehältern. Die entstehenden Kristalle werden von der Lösung durch Filtration getrennt. In der Industrie werden üblicherweise Vakuumband-, Vakuumtrommelfilter oder Membranfilter eingesetzt. Die Trennung muss schnell erfolgen, da sich sonst Teile der Stearinphase in der Oleinphase lösen. Die Verfahren der Trockenfraktionierung unterscheiden sich hauptsächlich in die Art und Geschwindigkeit der Abkühlung (Langsam- oder Schnellkühlung) bzw. Wärmeableitung. Die Trockenfraktionierung hat den Vorteil, dass bei diesem Verfahren keinerlei Hilfsstoffe verwendet werden müssen. Daher entfällt die Reinigung des Endproduktes, der Abwässer bzw. der Abluft von den Hilfsstoffen. Darüber hinaus wird dieses Verfahren durch den geringsten verfahrenstechnischen Aufwand und die niedrigsten Betriebskosten ausgezeichnet. Hingegen werden im Vergleich zu den anderen Fraktionierungsverfahren mit 60 bis 78 Mass.-% Sättigungsanteil in der Stearinfraktion die geringsten Trennschärfen erreicht [Bockisch, 1993; Gundstone et al., 1995; Hoffmann, 1989; Falk, 2004].

Die Nassfraktionierung beruht nicht auf den unterschiedlichen Schmelztemperaturen der einzelnen FAME, sondern auf deren unterschiedlichen Löseverhalten im Lösungsmittel bei bestimmter Temperatur. Bei diesem Prozess gelangt man zu wesentlich reineren Fraktionen, da die Kristallisation nicht nur durch die Änderung der Temperatur zu beeinflussen ist, sondern auch durch die Art und Menge des Lösungsmittels. Durch den Einsatz von Lösungsmitteln werden die Oleineinschlüsse in den Kristallen minimiert, da die Oleinphase gelöst vorliegt. Sind besonders reine Fraktionen gefordert, kann bei der Filtration mit Lösungsmittel nachgewaschen werden. Dem aufgeschmolzenen Fettsäureester wird zunächst das Lösungsmittel zugemischt und in einem Kristallisator auf die entsprechende Temperatur abgekühlt und filtriert. Die Kristalle werden aufgeschmolzen und destillativ vom Lösungsmittel befreit. Die Trennschärfe bei diesen Verfahren wird mit höherem Energieaufwand erkauft, da das Lösungsmittel wieder entfernt werden muss [Bockisch, 1993; Falk, 2004].

Bei der Lanza-Fraktionierung wird durch Zugabe von Netzmitteln (Natriumlaurylsulfatlösung) das Lösungsverhalten der Kristalle verändert. Es werden die flüssigen, ungesättigten Komponenten emulgiert, wobei die Stearinkristalle von anhaftendem Olein gereinigt werden. Durch Zentrifugation wird die Oleinphase von der wässrigen Stearin / Detergenzienlösung getrennt. Die Ölphase wird daraufhin nochmals gewaschen um weitere Stearinphase zu entfernen. Die Stearin / Detergenzienlösung wird über die Schmelztemperatur des Stearins erwärmt, und die geschmolzene Stearinfraktion wird von der Detergenzienlösung abgetrennt. Die Detergenzienlösung wird wieder in den Prozess eingesetzt [Bockisch, 1993; Falk, 2004; Hoffmann, 1989; Käß, 2001]. Bei diesem Prozess werden Stearinphasen mit einem Anteil von 80 Mass.-% gesättigter Fettsäureester erreicht [Gundstone et al., 1995; Falk, 2004].

5.4 Membrantechnik

Allgemein werden Membranverfahren zur Trennung von flüssigen und gasförmigen Gemischen genutzt. Sie besitzen heute eine wichtige Stellung in der chemischen Technologie und bieten ein breites und stetig wachsendes Spektrum von Anwendungen. Einige der potentiellen Anwendungen sind in der Pflanzenöl-Verarbeitung zu finden [Raman et al., 1994]. Der Membran-Prozess bietet viele Vorteile gegenüber den herkömmlichen Verfahren: niedriger Energieverbrauch, Betrieb bei Raumtemperatur und keine Zugabe von Chemikalien [Bhosle et al., 2005]. Als Membran-Prozesse sind z.B. Nanofiltration, Mikrofiltration, Ultrafiltration, Umkehrosmose und Dialyse zu erwähnen [Bhosle et al., 2005; Mulder, 1996]. Nanofiltration, Ultrafiltration und Mikrofiltration sind im Wesentlichen ähnlich, da bei allen drei Filtrationen

die Trennung von Stoffen durch das molekulare Sieben durch feine Poren erfolgt. Bei der Umkehrosmose hält die Membran kleine Moleküle weitgehend zurück. Es werden hier Drücke angewendet, die wesentlich höher als der osmotische Druck der Lösung. Nanofiltrations-Membrane besitzen einen Molecular weight cut-off (MWCO) zwischen 300 und 2.000 Dalton (Da) und Porendurchmesser zwischen 1 und 2 nm. MWCO wird als Trenngrenze definiert, bei der 90 oder 95 % der Moleküle einer bestimmten Molmasse zurückgehalten werden. Dagegen besitzen Ultrafiltrations-Membrane einen MWCO von 1.000 bis 500.000 Da und Porengrößen zwischen 2 und 100 nm. Bei Mikrofiltrations-Membranen kann der MWCO mehr als 500.000 Da betragen und die Poren-Durchmesser größer als 100 nm sein. Umkehrosmose-Membrane besitzen Porengrößen zwischen 0,3 und 0,5 nm [Tsuru, 2000]. Die Dialyse ist ein chemisch-physikalisches Verfahren zur Abtrennung von niedermolekularen Teilchen aus einer Lösung hochmolekularer Stoffe durch Konzentrationsgradienten durch eine semipermeable Membran. Diese hält die Makromoleküle in der Lösung zurück, während die kleinen Moleküle durch die Membran permeieren. Der Anteil, der von der Membran zurückgehalten wird, wird als Retentat oder Rückstand bezeichnet, dagegen wird der durch die Membran hindurchgehende Anteil Permeat oder Dialysat genannt. Die Dialyse wird vor allem zur Reinigung des Blutes bei Menschen mit Nieren funktionsstörungen und auch zur Reinigung von Biopolymeren von anhaftenden Salzen angewendet [Mulder, 1996; Baker, 2004]. Allerdings unterscheidet sich die Dialyse von den oben genannten Membran-Prozessen dadurch, dass der Permeatstrom durch die Membran in der Regel gering ist [Baker, 2004]. Die wichtigste Eigenschaft der Membran ist die Fähigkeit zur Kontrolle der Permeationsrate einer chemischen Spezies. Das bedeutet, dass eine Substanz aus einem Gemisch die Membran frei durchdringt, während die Membran für die anderen Komponenten nicht durchlässig ist. Eine Membran ist im Wesentlichen nichts weiter als eine diskrete, dünne Schnittstelle, die die Permeation von chemischen Spezies moderiert. Diese Schnittstelle kann molekular homogen sein, das heißt völlig gleichmäßig in der Zusammensetzung und Struktur, sie kann aber auch chemisch oder physikalisch heterogenen sein, z.B. Löcher oder Poren mit begrenzten Dimensionen enthalten oder aus irgendeiner Form von Schichtstruktur bestehen. Die prinzipiellen Arten von Membranen sind schematisch in Abbildung 11 dargestellt [Baker, 2004].

Symmetrische Membranen

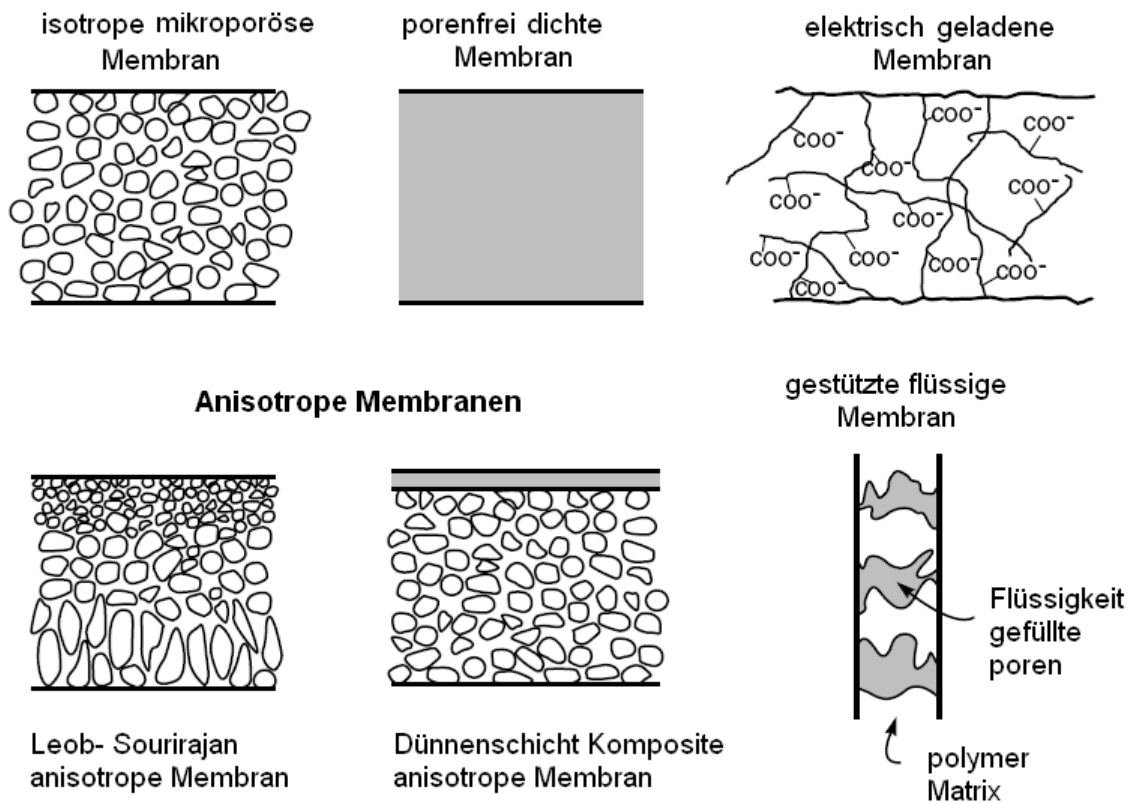


Abbildung 11: Schematische Darstellung verschiedener Membranen-Typen

Mikroporöse Membranen besitzen eine harte, entleerte Struktur mit zufällig verteilten und vernetzten Poren. Durch diese Membranen können in der Regel nur Moleküle, die sich erheblich in der Größe unterscheiden, getrennt werden, zum Beispiel in der Nano-, Ultra- und Mikrofiltration. Porenfrei dichte Membranen bestehen aus einem dichten Film über den die durchdringenden Moleküle durch Diffusion unter der treibenden Kraft eines Druck-, Konzentrations- oder elektrischen Gradientenspannung transportiert werden. Porenfrei dichte Membranen werden am häufigsten in der Gastrennung und Umkehrosmose verwendet. Elektrisch geladene Membrane können mikroporös oder porenfrei dichte Membranen sein. Am häufigsten werden sehr fein mikroporöse Membranen eingesetzt, die mit an den Wänden der Poren befestigten positiv oder negativ geladene funktionellen Gruppen versehen sind. Man kann zwischen Anionen- und Kationen-Austausch-Membranen unterscheiden [Baker, 2004]. Die Trennung ist von der Konzentration und der Ladung der Ionen in der Lösung abhängig. Elektrisch geladene Membranen werden für die Verarbeitung von Elektrolyt-Lösungen in der Elektrodialyse verwendet. Die Transportrate von einer

Spezies durch eine Membran ist umgekehrt proportional zur Dicke der Membran. In der Membrantrennung sind hohe Transportraten aus wirtschaftlichen Gründen erwünscht; deshalb sollte die Membran so dünn wie möglich sein. Anisotrope Membranen bestehen aus einer extrem dünnen aktiven Schicht, die auf einer viel dickeren, porösen Unterlage gelagert ist. Die Schichten in Composite-Membranen sind in der Regel aus verschiedenen Polymeren hergestellt. Die Trennwirksamkeit und Permeationsraten der Membran werden ausschließlich durch die Oberflächenschicht bestimmt. Den Vorteil des höheren Flusses, die die anisotropen Membranen bieten, sind so groß, dass fast alle kommerziellen Prozesse solche Membranen verwendet. Polymere Membranen werden in allen industriellen Prozessen der Gastrennung verwendet. Keramische Membranen sind gegen organische Lösungsmittel und höhere Temperaturen stabil. Sie sind eine besondere Klasse von mikroporösen Membranen und werden in der Ultrafiltration und Mikrofiltration verwendet. Die Stabilität macht keramische Membranen besonders geeignet für die Lebensmittel-, Pharma- und Biotechnologie-Anwendungen [Baker, 2004].

6 Material und Methoden

6.1 Fettsäuremethylester

Da sich die nachfolgend beschriebenen Laborexperimente soweit wie möglich an der Praxis orientieren sollten, wurden im Vorfeld und begleitend zu den Untersuchungen verschiedene Firmen kontaktiert, die Fettsäuremethylester herstellen. Von einigen der Firmen wurde Probenmaterial für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Außerdem wurde Ölsäuremethylester als Modellsubstanz in die experimentellen Arbeiten einbezogen. Der Tierfettmethylester (TFME) war zur Aufreinigung bei 0,1 mbar komplett destilliert und anschließend mit dem Oxidationsstabilisator Butylhydroxytoluol (BHT, 300 mg/kg) versetzt worden. Von diesem Tierfettmethylester wurde zusätzlich eine Charge ohne Antioxidant bezogen und in die Untersuchungen einbezogen. Die Proben Altspeisefettmethylester (AFME) und Rapsölmethylester (RME) enthielten keine Additive. Die Ester wurden jeweils direkt aus der Produktion entnommen, per Express angeliefert und gleich nach Erhalt bei -7 °C eingelagert. Insbesondere durch Einbeziehung eines Fettsäuremethylesters pflanzlichen Ursprungs (RME) resultiert eine große Variationsbreite in den Fettsäurezusammensetzungen, wie in der Übersicht in Abbildung 12 zu erkennen ist.

Eine Kontrolle der Fettsäurezusammensetzung nach mehrmonatiger Lagerung (gekühlt, gasdicht verschlossene Behälter) ergab keine messbaren Veränderungen bezüglich der Zusammensetzung der Fettsäuren, wie ein Vergleich der Abbildung 12 (frisch gelieferte FSME) mit Abbildung 13 zeigt. Die Messwerte sind im Anhang, Tabelle A1 und A2, zu finden. Die Oxidationsstabilitäten änderten sich dagegen, besonders beim AFME über die Zeit. Deshalb war es wichtig, vor der Winterisierung die Oxidationsstabilität des zu diesem Zeitpunkt verwendeten Ausgangsproduktes zu bestimmen und somit einen Vergleichswert zu den Winterisierungsprodukten zu erhalten.

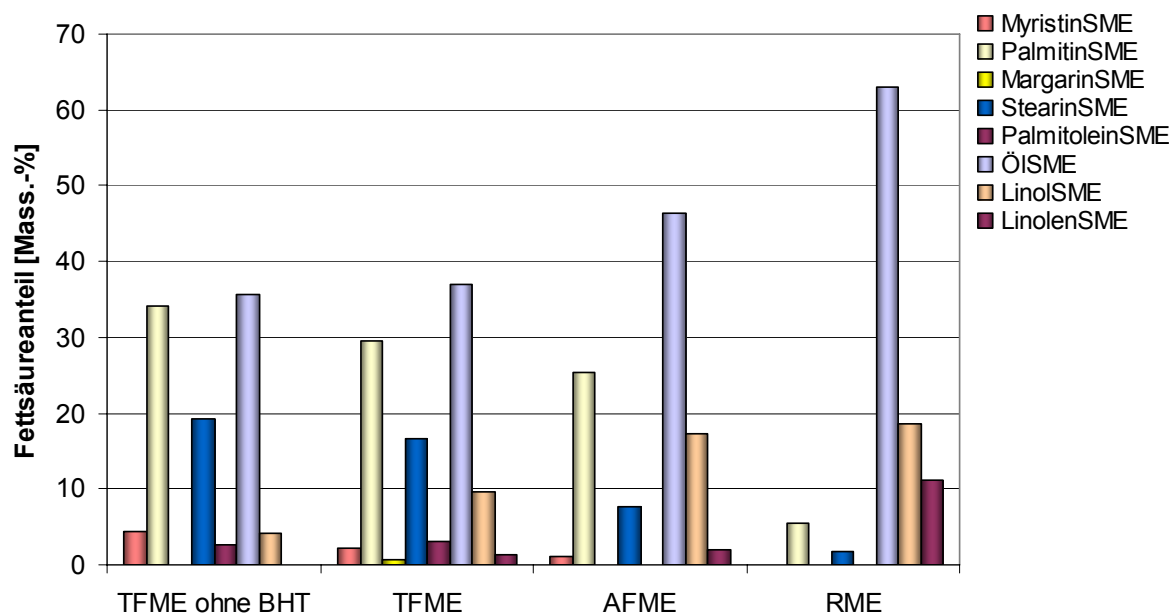


Abbildung 12: Fettsäurezusammensetzung der zu untersuchenden FSME (frisch)

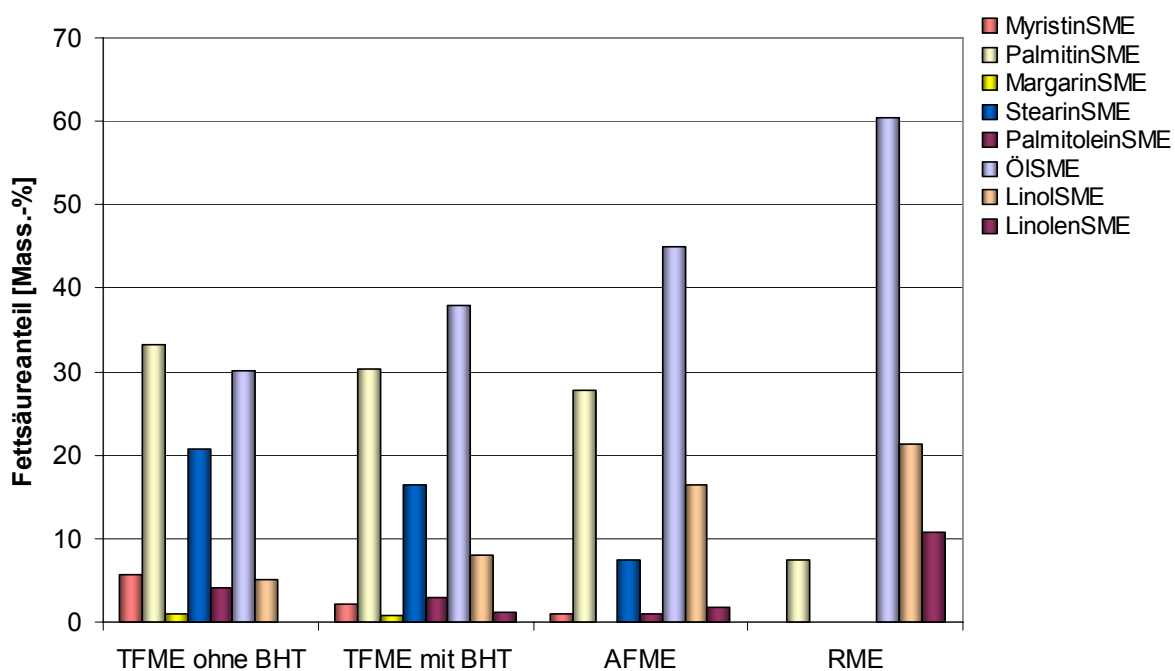


Abbildung 13: Fettsäurezusammensetzung der zu untersuchenden FSME nach 6 (TFME ohne BHT) bzw. 10 Monaten

6.2 Versuchsaufbau für die Winterisierung unter Luft

An einen Umlaufkühler WK 100 der Firma Colora wurde ein 6 m Silikonschlauch angeschlossen. Das System wurde mit einem Gemisch aus Wasser und Glykol (2:1) als Kühlmittel gefüllt. Der Schlauch wurde spiralförmig in ein externes Badgefäß gelegt, das ebenfalls mit Kühlmittel gefüllt war. In die Mitte des Badgefäßes wurde ein 1 bzw. 2 L Rundkolben zur Aufnahme der zu winterisierenden Probe gehängt. Die Temperatur am Thermogerät wurde schrittweise um 1 °C/h auf die Kristallisationstemperatur des jeweiligen FSME herabgesetzt (Tabelle 4). Die gebildeten Kristalle wurden Anschließend in Anlehnung an [Dunn et al., 1996, Falk, 2004, Lee et al., 1996] mittels Büchnertrichter, ausgestattet mit Filterpapier S&S 589/1, separiert. Allerdings wurde eine doppelwandige gekühlte Fritte verwendet, um Erwärmung der Kristalle während der Filtration zu verhindern (s. Abbildung 14, rechts).



Abbildung 14: Winterisierungsanlage inclusive Filtrationseinheit (rechts)

6.3 Winterisierung der Fettsäuremethylester

Es wurden 650 g des jeweiligen Methylesters in einen 1 L-Kolben eingewogen und in die Winterisierungsanlage eingebracht. Von der Starttemperatur ausgehend, die deutlich über der jeweiligen Kristallisationstemperatur lag, wurde die Temperatur langsam um 1 °C/h erniedrigt. Bei Erreichen der Kristallisationstemperatur wurde der Ester 24 h bei dieser Temperatur belassen, damit die Kristalle ausreichend wachsen konnten. Zur Filtration der Kristalle (Stearinphase) wurde eine gekühlte Apparatur mit doppelter Wand (Eigenbau, Abbildung 14), in der ebenfalls das Kühlmittel eingefüllt war, verwendet (Filterpapier: S&S 589/1). Zur Unterstützung der Filtration wurde Unterdruck angelegt. Für die 2. Winterisierungsstufe wurde die Stearinphase zunächst auf 35 °C erwärmt, um das Kristallisationsgefüge zu zerstören und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wieder bei der entsprechenden Kristallisationstemperatur für 24 h ins Kühlbad gestellt. Die Filtration der Kristalle erfolgte wie oben beschrieben. Für die 3. Winterisierungsstufe wurde die Stearinphase nochmals wie bei der 2. Winterisierung beschrieben abgekühlt. In Tabelle 4 sind die Kristallisationstemperaturen der verschiedenen FSME aufgeführt.

Tabelle 4: Kristallisationstemperaturen der verwendeten FSME

| FSME | Kristallisationstemperatur |
|------|----------------------------|
| TFME | + 12 °C |
| AFME | + 5 °C |
| RME | - 12 °C |

6.4 Fettsäuremuster

Die Änderung der Fettsäurezusammensetzung in den einzelnen Fraktionen nach Winterisierung ist ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung der Trennleistung. Als Grundlage für den Vergleich wurde jeweils das eingangs vorhandene Fettsäuremuster der einzelnen Ester herangezogen (vgl. Tabelle 5). In den resultierenden Fraktionen nach Winterisierung wurden die Veränderungen in der prozentualen Zusammensetzung berücksichtigt. Die Analytik der FSME erfolgte mittels Gaschromatographie nach [DIN EN ISO 5508]. Die Proben wurden hierfür in n-Hexan gelöst. Bei dem verwendeten Gaschromatographen handelte es sich um

einen HP GC 5890 der Serie II mit massenselektivem Detektor HP MSD 5971 bzw. Flammenionisationsdetektor. Die Auftrennung der FSME mit einer Kettenlänge von C:12 bis C:22 erfolgte mit Hilfe einer polar belegten CP SIL 88 Kapillarsäule (50 m). Das verwendete Temperaturprogramm startete bei 60 °C. Nach einer Haltezeit von 1 min wurde mit einer Aufheizrate von 10 °C/min auf 150 °C und dann mit 2 °C/min auf 240 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 5 min lang gehalten. Die Datenaufnahme erfolgte im Scan-Modus, da so neben der Variation in der Fettsäurezusammensetzung gleichzeitig auch ein Screening auf mögliche Veränderungen möglich war. Die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgte nach dem Prinzip der internen Normalisation wie in [DIN EN ISO 5508] beschrieben, d.h. es wird vorausgesetzt, dass alle Komponenten der Probe im Chromatogramm erfasst werden, so dass die Gesamtfläche unter den Peaks 100 % der Bestandteile darstellt. Allerdings wurden, wie in der Arbeit von Falk [2004], nur die über externe Standards (vgl. Tabelle 5) zugeordneten Peaks der in der Probe enthaltenen Fettsäuremethylester gleich 100 % gesetzt und die prozentualen Anteile der Fettsäuren daraus berechnet. Die in dieser Untersuchung angegebenen Fettsäuremuster geben folglich das Verhältnis der in der Probe vorkommenden Fettsäuren untereinander an. Durch diese Art der Darstellung werden Störstoffe von der Betrachtung ausgeschlossen und die einzelnen Ergebnisse sind gut untereinander vergleichbar.

Tabelle 5: Zusammensetzung des FAME Standards

| Ester | Linear-Formel | C (Säure) : Doppelbindung |
|-----------------------------|---|--------------------------------------|
| Laurinsäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$ | 12:0 |
| Myristinsäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOCH}_3$ | 14:0 |
| Palmitinsäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$ | 16:0 |
| Palmitoleinsäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$ | 16:1 |
| Margarinsäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOCH}_3$ | 17:0 |
| Stearinsäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3$ | 18:0 |
| Ölsäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$ | 18:1 |
| Linolsäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$ | 18:2 |
| Linolensäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$ | 18:3 |
| Arachinsäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOCH}_3$ | 20:0 |
| Arachidonsäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_4(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_3$ | 20:4 |
| Behensäuremethylester | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOCH}_3$ | 22:0 |

6.5 Versuchsaufbau für die Winterisierung unter Stickstoff

Zur Untersuchung des Einflusses des Luftsauerstoffs auf die zu separierenden Substanzen wurden verschiedene Fettsäureester vergleichend unter Stickstoff als Inertgas winterisiert. Ein 1L-Rundkolben mit der zu winterisierenden Probe wurde in das Badgefäß mit Kühlmittel gehängt. Die Probe wurde während der Winterisierung mit Stickstoff überströmt. Die Temperatur am Thermogerät wurde schrittweise um 1 °C/h auf die Kristallisationstemperatur des jeweiligen FSME herabgesetzt.

Die Filtration der Kristalle wurde mit einer gekühlten Apparatur, ebenfalls unter Stickstoff, durchgeführt. Zur Unterstützung der Filtration wurde Unterdruck angelegt. Die Bedingungen waren somit bis auf die Stickstoffatmosphäre mit den Bedingungen der Winterisierung unter Luft identisch.

6.6 Waschen der Stearinphase mit Methanol nach Winterisierung

In weiteren Versuchen wurde die Stearinphase unmittelbar nach dem Abfiltrieren mit Methanol gewaschen. Dabei wurde der komplette Filterkuchen eines Ansatzes mit 250 mL Methanol gleicher Temperatur versetzt. Die auf diese Weise gewonnen Kristallfraktionen wurden anschließend zur Entfernung des Lösungsmittels bei einer Wasserbadtemperatur von 52 °C bei 200 mbar Druck destilliert. Die Winterisierung mit anschließender Waschung der Stearinphase wurde mit Altspeisefett- und Tierfett-Methylester durchgeführt. Bei dem TFME handelte es sich um zwei Proben aus verschiedenen Chargen. Die eine Probe enthielt 0,03 % BHT als Antioxidationsmittel.

6.7 Sauerstoffbindung durch FSME

Es war die Frage zu klären, ob sich während der Winterisierung Luftsauerstoff an die Doppelbindungen der ungesättigten FSME anlagert. Zu diesem Zweck wurden die Esteröle in eine Warburgapparatur eingebracht, mit der normalerweise der biochemische Sauerstoffbedarf wässriger Proben bestimmt wird. Hier wurde hingegen die Sauerstoffbindung (SB) aus der über der FSME-Probe befindlichen Gasphase (Luft) als Druckabfall manometrisch registriert. Dies erfolgte mittels Einzelmesssystem Oxitop der Fa. WTW.

Je 100 g TFME, AFME und RME wurden in 500 mL Braunglasflaschen eingewogen, mit einem Magnetrührkern versehen und mit je einer Messeinheit Oxitop verschlossen. Die Probengefäße wurden für 14 Tage auf 20, 30 und 40 °C thermostatisiert. Täglich wurden die Messwerte (Digits) abgelesen. Die Umrechnung in den Sauerstoffbindungswert, angegeben in mg O₂/kg FSME, erfolgte durch Multiplikation mit dem der Einwaage entsprechenden Faktor (s. Tabelle A3). Zur Absicherung der Ergebnisse wurde der Ansatz mit den drei FSME wiederholt. Nach Ende des Versuchs wurden von den Proben weitere Parameter wie Oxidationsstabilität, Jodzahl, Peroxidzahl und Fettsäurespektrum bestimmt.

6.8 Jodzahl

Die Jodzahl (JZ) bildet ein Maß für den Gehalt eines Fettes an ungesättigten Verbindungen. Sie beruht auf der Anlagerung von Halogen an die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäurereste und ist ein Parameter für die Charakterisierung von Fetten und Ölen. Hier wurde sie neben dem Fettsäuremuster als weiteres Kriterium eingesetzt, um den Erfolg der Trennung und die Änderung des Sättigungsgrades beurteilen zu können. Die Bestimmung erfolgte gemäß der DGF Einheitsmethode C-V 11a (53) nach der Methode von Hanus [DGF C-V 11a].

6.9 Säurezahl

Die Säurezahl (SZ) bezeichnet die Menge an Kaliumhydroxid in [mg], die zur Neutralisation der in 1 g Fett bzw. Fettsäureester enthaltenen Menge an freien Fettsäuren (FFA / free fatty acids) nötig ist. Sie ist somit ein Indikator für den hydrolytisch bedingten Fettverderb. Die Bestimmung erfolgte nach der DGF Einheitsmethode C-V 2 (81) [DGF C-V 2].

Bei Kenntnis der Fettsäurezusammensetzung einer Probe lässt sich aus der Säurezahl außerdem nach folgender Gleichung der Gehalt an freien Fettsäuren in Mass.-% berechnen:

$$FFA [\%] = SZ \cdot \frac{M_{FS} \cdot 100}{56,1 \cdot 1000}$$

M_{FS} : Molmasse der Hauptfettsäure bzw. mittlere Molmasse der gesamten Fettsäuren

6.10 Oxidationsstabilität

Die Analyse der Oxidationsstabilität wurde in Anlehnung an [DIN EN 14112] durchgeführt (Apparatur s. Abbildung 15). Durch 3 g einer auf 110 °C temperierten Probe wurde ein definierter Luftstrom von 10 L/h geleitet. Zum Temperieren der Probe wurde ein Heizblock Behrotest SMA 12 mit Steuergerät Behrotest TRS 200 verwendet. Die Einstellung des Luftstroms erfolgte mit einem Rotameter der Firma Bailey, Fischer, Porter (Göttingen). Das Messprinzip der Methode beruhte darauf, dass die während des Oxidationsprozesses freigesetzten leichtflüchtigen Oxidationsprodukte zusammen mit der Luft in eine Messzelle mit destilliertem Wasser überführt wurden. Dort befand sich eine Elektrode (Standard-Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon 325, WTW), die kontinuierlich in Intervallen von 5 s die durch gelöste Oxidationsprodukte veränderte Leitfähigkeit aufzeichnete. Am Ende der Induktionsperiode steigt die Leitfähigkeit stark an. Der beschleunigte Anstieg wird wesentlich durch die Dissoziation flüchtiger Carbonsäuren verursacht, die während des Oxidationsprozesses erzeugt und im Wasser absorbiert werden. Die getaktete Aufzeichnung der Messwerte erfolgte während der in der Regel 12 stündigen Messzeit mit einem Laptop mit MultiLab®pilot Software Version 4.2.1, WTW. Die Oxidationsstabilität bzw. die Induktionsperiode des oxidativen Verderbs ist als Wendepunkt der Oxidationskurve definiert und wurde über das Anlegen von Tangenten an die Kurve bestimmt, woraus eine Zeitangabe in Stunden resultierte.

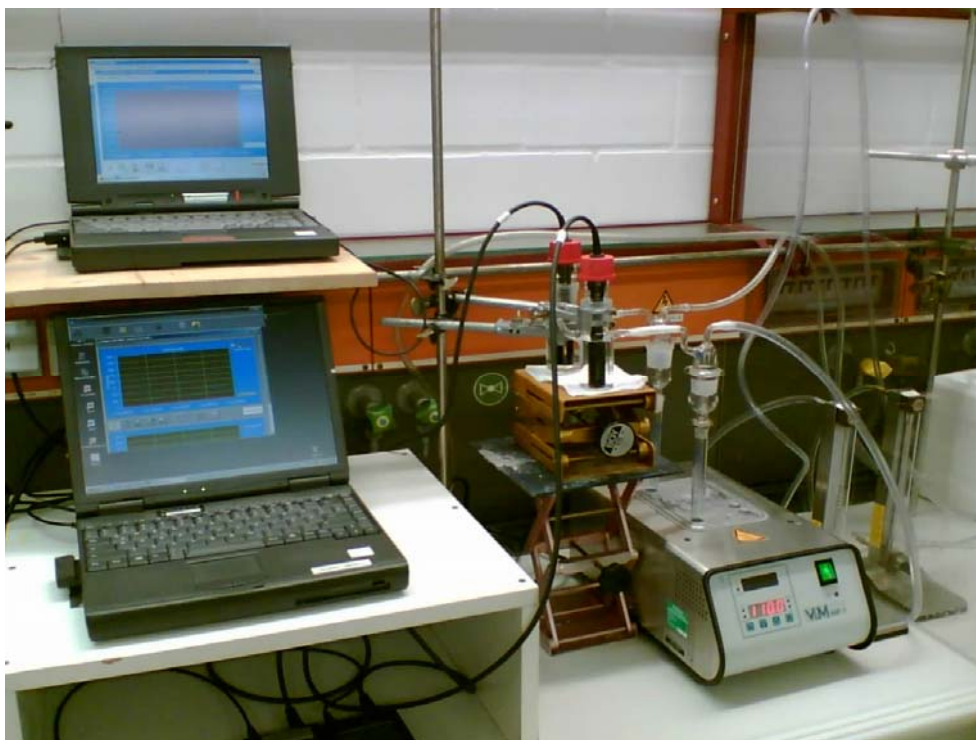


Abbildung 15: Apparatur zur Bestimmung der Oxidationsstabilität

6.11 Peroxidzahl

Die Peroxidzahl (POZ) ist ein Maß für den Gehalt eines Fettes an peroxidisch gebundenem Sauerstoff. Sie bezeichnet den in einem Kilogramm der Probe enthaltenen Sauerstoff [mmol/kg], durch den Kaliumiodid oxidiert wird. Hier wird sie neben der Oxidationsstabilität als weiteres Kriterium eingesetzt, um den Oxidationsgrad beurteilen zu können. Die Bestimmung erfolgte gemäß der DGF Einheitsmethode C-VI 6a (98) nach der Methode von Wheeler [DGF C-VI 6a]. Die POZ lässt sich nach folgender Gleichung berechnen und wird in mmol O₂/kg FSME angegeben:

$$POZ = \frac{(a - b) \cdot M \cdot 1000}{2 \cdot E}$$

- POZ : Peroxidzahl
 a : Verbrauch an Natriumthiosulfat-Maßlösung in mL beim Hauptversuch
 b : Verbrauch an Natriumthiosulfat-Maßlösung in mL beim Blindversuch
 M: Molarität der Natriumthiosulfat-Maßlösung
 E: Masse der eingewogenen Probe in g

6.12 Elementanalytik

Die Proben wurden zunächst einem mikrowelleninduzierten Druckaufschluss unterzogen. Dazu wurden je 0,2 g Probe mit 8 mL HNO₃, 65%ig und 2 ml H₂O₂, 30%ig versetzt und 2 Stunden offen stehengelassen.

Mikrowelle: Mars Xpress, Fa. CEM, Kamp-Lintfort, Teflonaufschlussgefäße 75 mL

Fettsäureester:

| | |
|---------|-------------|
| 2,5 min | 75 °C |
| 10 min | 100 °C |
| 15 min | 120 °C |
| 20 min | 200 °C |
| 40 min | Ventilation |

Alle Schritte 600 W

Aufnahme mit destilliertem Wasser in 25 mL-Messkloben

PIP, PE und PP-Membranen:

| | |
|---------|-------------|
| 2,5 min | 75 °C |
| 10 min | 100 °C |
| 10 min | 120 °C |
| 10 min | 170 °C |
| 10 min | 210 °C |
| 40 min | 210 °C |
| 40 min | Ventilation |

Alle Schritte 600 W

Für einen Teil der Proben wurde nach dem mikrowelleninduzierten Aufschluss zur Verbesserung der Bestimmungsgrenzen folgendes Verfahren durchgeführt:

Drei mikrowelleninduzierte Aufschlüsse wurden mit HNO_3 , 10%ig überführt. Innerhalb von 2 und 4 Tagen wurden die Lösungen bis auf 1 mL bei 90 °C eingedampft.

Aufnahme mit HNO_3 , 10 %ig in 10 mL-Messkolben.

Die Elementanalytik erfolgte mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Vista-MPX, Fa. Varian).

Bedingungen für alle Emissionslinien:

| | |
|--------------------------------------|------------------|
| Leistung | 1,2 kW |
| Plasmagas | 15 L/min Argon |
| Hilfsgas | 1,50 L/min Argon |
| Zerstäuberdruck | 200 kPa |
| Messzeit je Wiederholung | 20 s |
| Stabilisierungszeit des Instrumentes | 45 s |

Parameter der Probenzufuhr:

| | |
|---------------------|--------|
| Probenansaugzeit | 45 s |
| Pumpgeschwindigkeit | 20 rpm |
| Spülzeit | 10 s |

In Tabelle 6 sind die Verwendeten Emissionslinien [nm] dargestellt. Die Gehaltsbestimmungen erfolgten über externe Kalibrierung. Die externe Kalibrierung erfolgte mit Einzel-elementstandardlösungen (Specpure® Fa. Alfa Aesar) im Konzentrationsbereich von 0 bis 100 [mg/L].

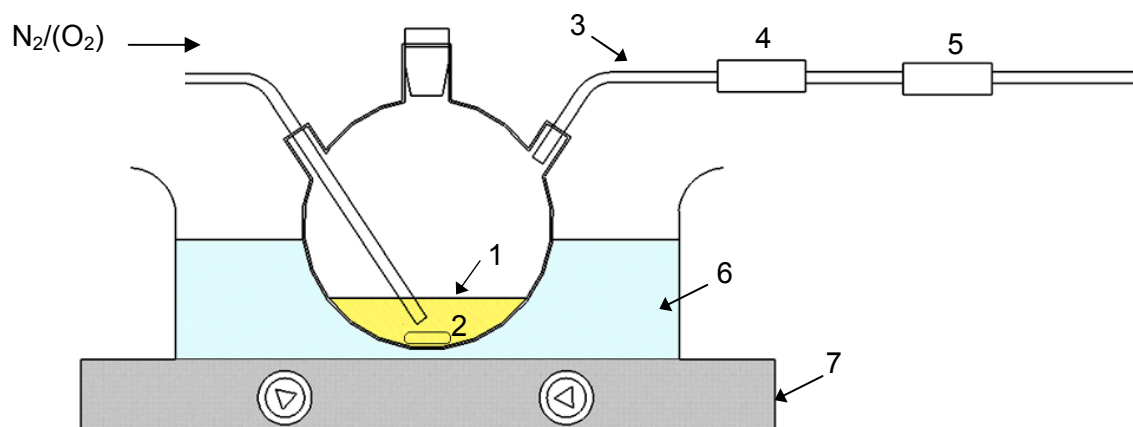
Tabelle 6: Verwendeten Emissionslinien [nm]

| | | | | | |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Al | I 237,312 | I 308,215 | I 309,271 | I 394,401 | I 396,152 |
| Ca | II 315,887 | II 317,933 | II 393,366 | II 396,847 | I 422,673 |
| Cd | II 214,439 | II 226,502 | I 228,802 | I 361,051 | I 508,582 |
| Cr | II 205,560 | II 206,158 | II 267,716 | II 283,563 | II 284,984 |
| Cu | I 213,598 | I 223,009 | II 224,700 | II 324,754 | I 327,395 |
| Fe | II 234,350 | II 238,204 | II 239,563 | II 259,940 | II 261,187 |
| K | I 766,491 | I 769,897 | - | - | - |
| Mg | II 279,078 | II 279,553 | I 280,270 | II 285,213 | I 383,829 |
| Mn | 257,610 | 259,372 | 260,568 | 293,305 | 294,921 |
| Mo | II 201,512 | II 202,032 | II 203,846 | II 204,598 | II 281,615 |
| Na | I 568,821 | I 588,995 | I 589,592 | - | - |
| Ni | II 216,555 | II 221,648 | II 227,021 | II 230,299 | II 231,604 |
| P | I 177,434 | I 178,222 | I 213,618 | I 214,914 | - |
| Pb | II 182,143 | II 217,000 | I 220,353 | - | - |
| S | I 180,669 | I 181,972 | - | - | - |
| Sn | II 181,059 | I 189,927 | I 235,485 | II 242,950 | - |
| V | II 268,796 | II 290,881 | II 292,401 | II 309,310 | II 310,229 |
| Zn | I 202,548 | II 206,200 | II 213,857 | I 334,502 | - |

I: Atomemissionslinie; II: Ionemissionslinie; Ar I 420.067 nm als interne Referenzlinie

6.13 Headspace Analytik

Es wurde eine Versuchsanordnung gemäß Abbildung 16 gewählt, die es ermöglicht, flüchtige Substanzen unter verschiedenen Bedingungen anzureichern und anschließend zu analysieren. So konnte sowohl das Entstehen flüchtiger matrixabhängiger Verbindungen beim Messen der Oxidationsstabilität, als auch der Einfluss von Temperatur und Gaszusammensetzung (Stickstoff / synthetische Luft) untersucht werden.



1. Fettsäuremethylester, 2. Rührkern, 3. Glasrohr, 4. Adsorberröhrchen (Sammelphase), 5. Adsorberröhrchen (Kontrollphase), 6. Ölbad, 7. Magnetrührer/Heizplatte.

Abbildung 16: Versuchsaufbau für die Anreicherung flüchtiger Verbindungen

Jeweils 15 g der zu untersuchenden FSME wurden mit 0,5 L/h synthetischer Luft (SL) oder Stickstoff (N_2) für die Dauer von 5 h durchströmt. Je nach Versuchsansatz wurden die Versuche bei Raumtemperatur (RT) oder bei 110 °C durchgeführt. Die Adsorption der flüchtigen Verbindungen erfolgte auf Kieselgel (Aktivierung: 2 h, 180 °C) mit je 100 mg Adsorbens pro Sammel- und Kontrollphase. Für die nachfolgende Bestimmung wurde das Kieselgel aus den Glasröhrchen in ein Headspace-Vial überführt und anschließend mit 1 mL Benzylalkohol überschichtet. Die Analyse erfolgte spätestens 72 h nach Versuchsende.

Geräteparameter: Headspace-GC/MS

Messgerät: Varian GC 3400, mit S/SL Injektor 1075;
Headspace-sampler HP 7694

Detektion: Finnigan ITS40, EI; m/z 46 – 449

Trennkapillare: VF 624 (30 m, 0,32 mm i.D., 1,8 μ m Filmdicke, Varian)

Trärgas: Helium, 1mL/min

Headspaceparameter: Badtemp.: 70 °C, Looptemp.: 80 °C; Transferlinetemp.: 80 °C

Temperaturprogramm: 40 °C (5 min) – 10 °C/min – 240 °C (10 min)

Folgende Untersuchungen wurden für die Headspace-Analytik durchgeführt (Tabelle 7):

Tabelle 7: Adsorption an Kieselgel

| Probe | Temperatur | Gas |
|---------------------|------------|----------------|
| Blindwert | RT | SL |
| | | |
| Ölsäure-Methylester | RT | N ₂ |
| Ölsäure-Methylester | RT | SL |
| Ölsäure-Methylester | 110 °C | N ₂ |
| Ölsäure-Methylester | 110 °C | SL |
| | | |
| Tierfettmethylester | RT | N ₂ |
| Tierfettmethylester | RT | SL |
| Tierfettmethylester | 110 °C | SL |

RT: Raumtemperatur; SL: synthetische Luft

Um ein besseres Verständnis über die Abläufe beim Messen der Oxidationsstabilität zu erhalten, wurden die wässrigen Phasen, die zumindest einen Teil der generierten flüchtigen Substanzen absorbiert enthielten, ebenfalls per Headspace untersucht.

6.14 Untersuchung von Antioxidantien in den FSME

Um eine Aussage über den Verbleib von Antioxidantien nach der Winterisierung treffen zu können, wurden die Gehalte von einem synthetischen Antioxidationsmittel, BHT und von einem natürlich vorkommenden Antioxidationsmittel, α -Tocopherol, untersucht.

Bestimmung von Butylhydroxytoluol (BHT) mit GC/MS

Von den Proben wurden jeweils 100 bzw. 200 mg in 20 mL n-Hexan gelöst. Die Bestimmung von BHT erfolgte im SIM Modus unter Verwendung der Massen m/z 205 und m/z 220. Das GC-Temperaturprogramm entsprach dem für die Bestimmung der Fettsäuremuster (s. Kap. 6.4). Quantifiziert wurde mit externer Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 2,0 ng/ μ L. Mit Hilfe dieser Parameter gelang es Dotierungen von BHT im Bereich von 0,01 bis 0,03 %, so wie sie im untersuchten TFME mit BHT enthalten waren, sicher zu erfassen.

Bestimmung von α -Tocopherol mit HPLC

Die Bestimmung von α -Tocopherol wurde mit Hilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) unter Verwendung einer RP 18 Säule (ODS Hypersil, 5 μ m, 200 x 4,6 mm) und isokratischer Elution mit Methanol durchgeführt [Lander u. Boos, 1994]. Bei einer Flussrate von 1 mL/min und einem Injektionsvolumen von 20 μ L erfolgte die Detektion mit einem Fluoreszenzdetektor HP 1046 A bei einer Extinktionswellenlänge von 295 nm und einer Emissionwellenlänge von 330 nm.

Bei den hier durchgeführten Untersuchungen ging es in erster Linie darum, Tendenzen zu erkennen, wie sich ein auch natürlich vorkommendes Antioxidationsmittel bei der Winterisierung verhält. Es wurde eine Probe des TFME ohne BHT mit α -Tocopherol im Bereich von 0,1 % dotiert. Für die anschließende Bestimmung wurden jeweils 100 mg der FSME-Fractionen in 10 mL Methanol für HPLC gelöst. Die externe Kalibrierung erfolgte mit Standards im Bereich von 3 bis 30 ng/ μ L.

6.15 Versuchsaufbau für die Dialyse

Die Dialyse beruht auf der molmasseabhängig unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit der Komponenten eines Gemisches durch eine semipermeable Membran. Für die Trennung von Komponenten eines Gemisches durch Dialyse ist die unterschiedliche Dialysegeschwindigkeit dieser Komponenten verantwortlich. Die Dialysegeschwindigkeit wird vor allem von der Diffusionsgeschwindigkeit durch die Membran bestimmt [Kempe, 1983]. Die Laborversuche wurden als Dialyseexperimente, d.h. als drucklose Trennung durchgeführt, um die Effekte während des langsamen Prozesses gut beobachten zu können. In Abbildung 17 ist das selbst konstruierte Dialyse-Gerät dargestellt. Das Lösungsmittel im linken Kolben (A) wird erhitzt und verdampft. Danach kondensiert es und fließt in den rechten Kolben (B), der die Membran, gefüllt mit 30 g FSME, enthält. Das reine Lösungsmittel umfließt die Membran, nimmt das Permeat auf und fließt weiter in den linken Kolben, um wieder zu verdampfen. Das Dialysat wird so im Laufe von mehreren Stunden angereichert.

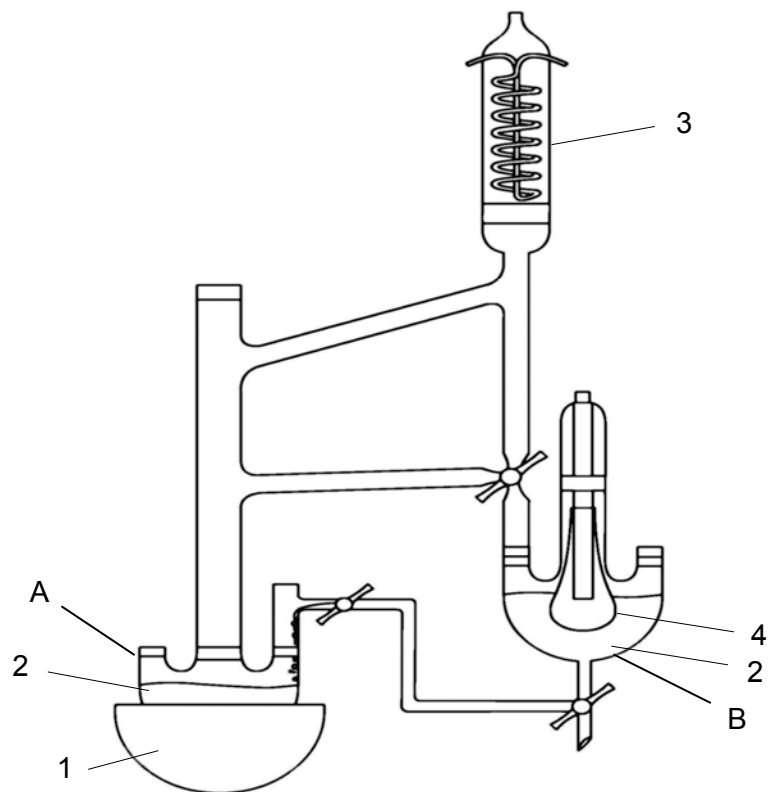


Abbildung 17: Dialyse Gerät (1: Heizpilz, 2: Lösungsmittel, 3: Rückflusskühler, 4: Membran mit Esteröl)

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Qualitätssicherung

Da es sich bei der Einrichtung der Messeinheit für die Oxidationsstabilität um einen Eigenbau nach den Vorgaben der [DIN EN 14112] handelt, bedurfte es einer Validierung der Daten. Zu diesem Zweck wurden drei Fettproben an zwei unabhängige Institutionen (Bundesforschungsanstalt für Fettforschung, Münster, und Zentralanalytik der VW-AG, Wolfsburg) gesandt, die über einen in der [DIN EN 14112] empfohlenen Rancimaten 473; der Fa. Metrohm AG verfügten. Insgesamt konnte bei den von den drei Laboren durchgeführten Vergleichsmessungen ein hoher Grad an Übereinstimmung festgestellt werden (Tabelle 8). Die einzelnen Werte, die im Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik ermittelt wurden, stimmten bis auf eine maximale Abweichung von 0,3 h mit den Werten aus der Bundesforschungsanstalt für Fettforschung sehr gut überein. Lediglich die in der VW-Zentralanalytik ermittelten Werte lagen etwas niedriger, da vermutlich diese ca. 1 Woche später bestimmt wurden und die Probeneigenschaften durch die Lagerung verändert wurden.

Tabelle 8: Vergleichende Bestimmung der Oxidationsstabilität als Qualitätssicherung

| Fettsäureester | Oxidationsstabilität [h] | | |
|----------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
| | IÖCA | Fettforschung Münster | Zentralanalytik VW |
| TFME | 5,7 | 5,4 | 4,1 |
| AFME | 7,0 | 7,1 | 3,7 |
| RME | 7,3 | 7,2 | 6,7 |

7.2 Winterisierung unter Luft

7.2.1 Tierfettmethylester

Der TFME mit BHT wurde in Anlehnung an [Falk, 2004] in drei Schritten winterisiert. Die Verteilung der FSME in den Stearinphasen der drei Winterisierungsstufen sowie die Oxidationsstabilität, Jodzahl und Peroxidzahl sind in den Abbildungen 18 und 19 dargestellt.

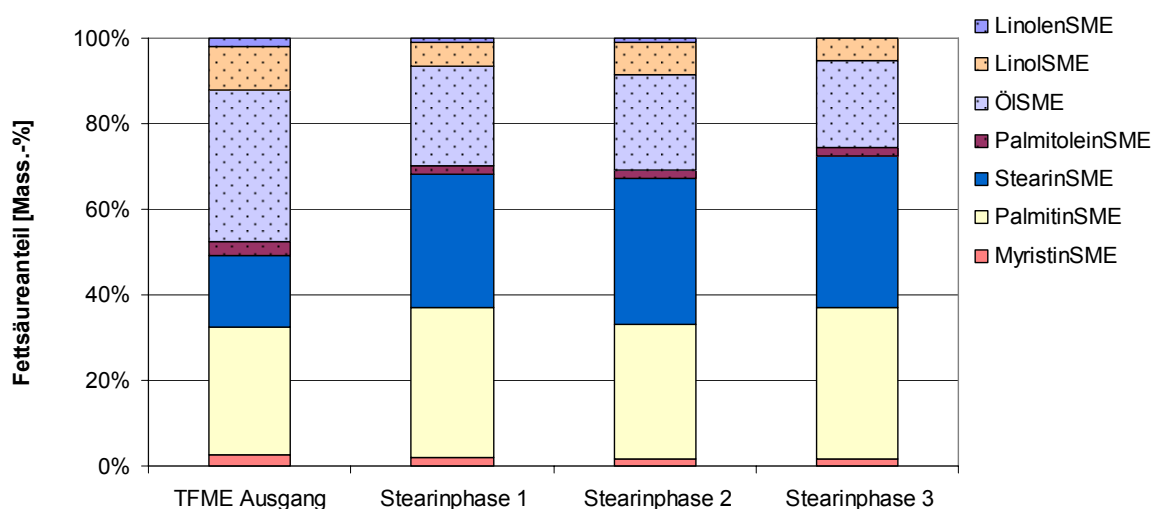


Abbildung 18: TFME mit BHT- Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft

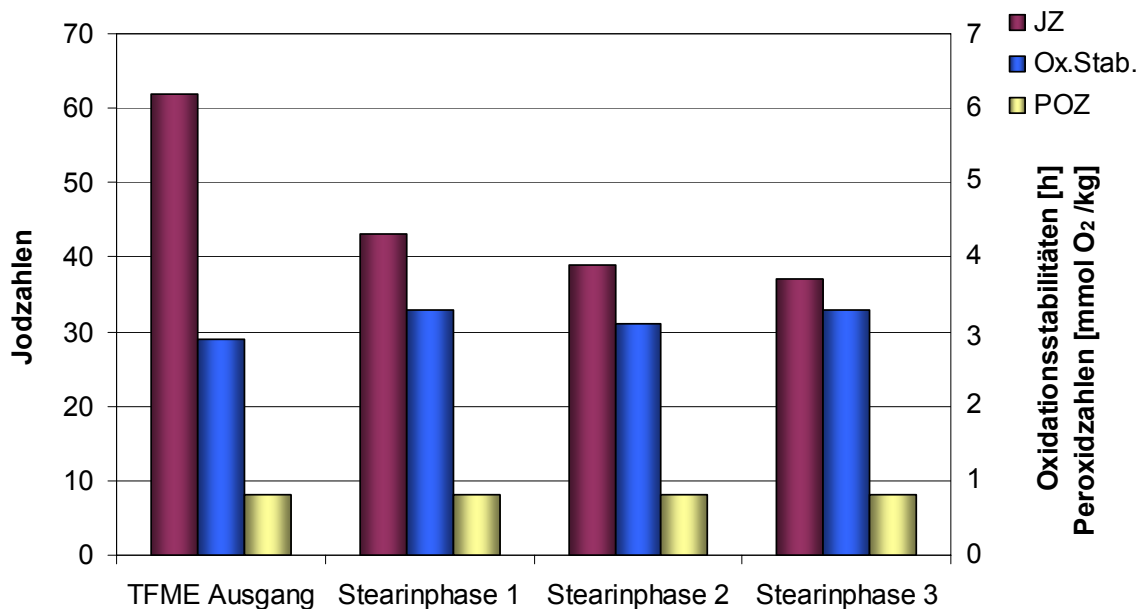


Abbildung 19: TFME mit BHT – Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft

Es zeigte sich, dass der Anteil an gesättigten FSME in der hier verwendeten Apparatur nach einer Winterisierungsstufe von 49,2 auf 68,2 Mass.-% anstieg. In den Folgeschritten waren bei dieser Vorgehensweise dann kleine Veränderungen festzustellen. Der Stearinsäuremethylester (StearinSME) Anteil stieg von 16,6 Mass.-% auf 35,2 Mass.-% nach drei Winterisierungsstufen an, während der Palmitinsäuremethylester (PalmitinSME) Anteil nur von 30,1 % auf 35,1 % anstieg (Tabelle A4). Ein kontinuierlicher Anstieg der gesättigten FSME wie bei Falk [2004] (43,2 - 49,9 - 55,5 - 58,5 Mass.-%), wobei auch der Anteil der StearinSME zunahm (15,8 – 19,2 – 23,0 – 25,5 Mass.-%), konnte hier nicht nachvollzogen werden.

Die Oxidationsstabilität stieg ausgehend von 2,9 h auf einen Wert von 3,3 h (Winter 1) an, danach fiel sie auf 3,1 h (Winter 2) ab und stieg wieder auf 3,3 h (Winter 3) an (Abbildung 19). Das heißt, es gab keine relevante Verbesserung der Oxidationsstabilität, obwohl der Anteil an gesättigten FSME anstieg (49,2 – 68,2 – 67,5 – 72,8 Mass.-%). Die Oxidationsstabilität stieg bei Falk ausgehend von 1,3 h auf 3,2 h (Winter 1) und 3,3 h (Winter 2) an, um bei der 3. Winterisierung auf 1,9 h abzufallen. In diesem Fall wurde eine Abnahme der Oxidationsstabilität um ca. 43 % festgestellt, was hier jedoch nicht nachvollzogen werden konnte.

Die Jodzahl nahm wie erwartet mit den steigenden Anteilen an gesättigten FSME bei wiederholter Winterisierung ab (von 62 auf 37, Abbildung 19 und Tabelle A5), was den Ergebnissen von Falk [2004] entspricht. Bei der Peroxidzahl ist keine Veränderung zu verzeichnen. Die Säurezahl veränderte sich nach der 1. Winterisierung nur geringfügig (von 0,22 auf 0,24). Es lag somit diesbezüglich kein Hinweis auf signifikante Zersetzungsprozesse vor. Auch bei Falk [2004] änderten sich die Säurezahlen während der dreistufigen Winterisierung kaum (0,28 – 0,28 – 0,34 – 0,28).

Bei einer erneuten Winterisierung von TFME mit BHT konnten die Ergebnisse der Fraktionierung reproduziert werden (Abbildung 20). Die Oxidationsstabilität, Jodzahl und Peroxidzahl stimmten ebenfalls gut mit den im ersten Versuch ermittelten Werten überein (Tabelle A6).

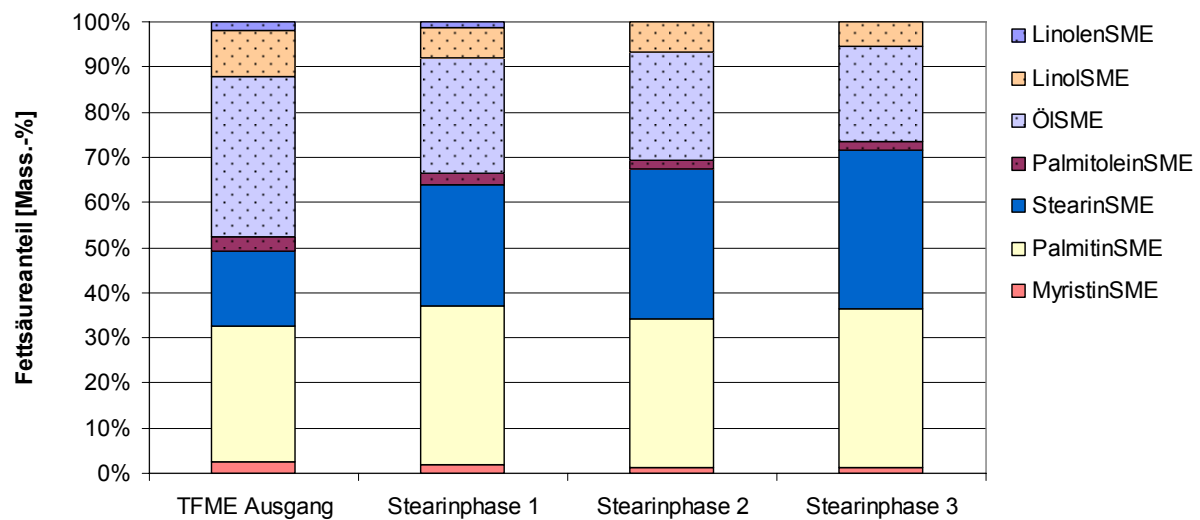


Abbildung 20: TFME mit BHT - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft
(Wiederholungsexperiment)

Der TFME ohne BHT wurde wie der TFME mit BHT in drei Stufen winterisiert. Wie aus der Abbildung 21 zu erkennen ist, stieg der Anteil an gesättigten FSME an. Bei der dritten Winterisierung war der gesättigte Anteil von 55,3 Mass.-% im Ausgangs-TFME auf 64,7 Mass.-% gesteigert worden, wobei StearinSME (18:0) von 19,6 % auf 30,8 % zunahm und PalmitinSME (16:0) von 31,3 % auf 29,5 % abfiel (Tabelle A7). Der Anstieg des gesättigten Anteiles der FSME war geringer als bei TFME mit BHT. Die Veränderung der Oxidationsstabilität, Jodzahl und Peroxidzahl vor und nach Winterisierung der TFME ohne BHT sind in Abbildung 22 dargestellt. Die Oxidationsstabilität änderte sich kaum. Die Jodzahl fiel von 46 bei der ersten Stufe der Winterisierung auf einen Wert von 38 ab. Bei der zweiten und dritten Stufe ändert sich die Jodzahl nicht (Tabelle A8).

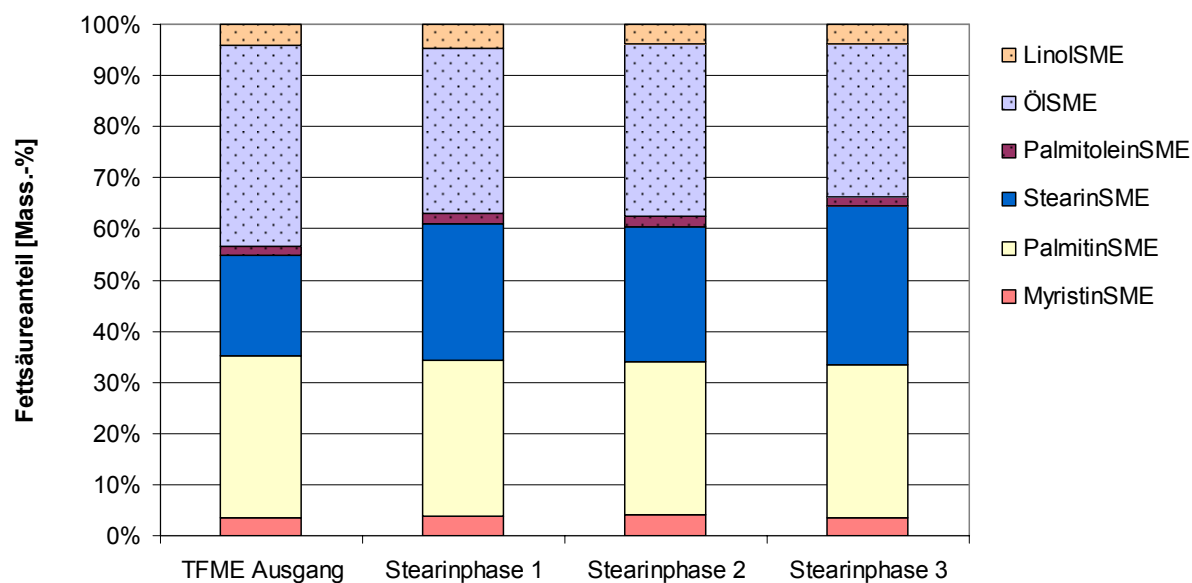


Abbildung 21: TFME ohne BHT - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft

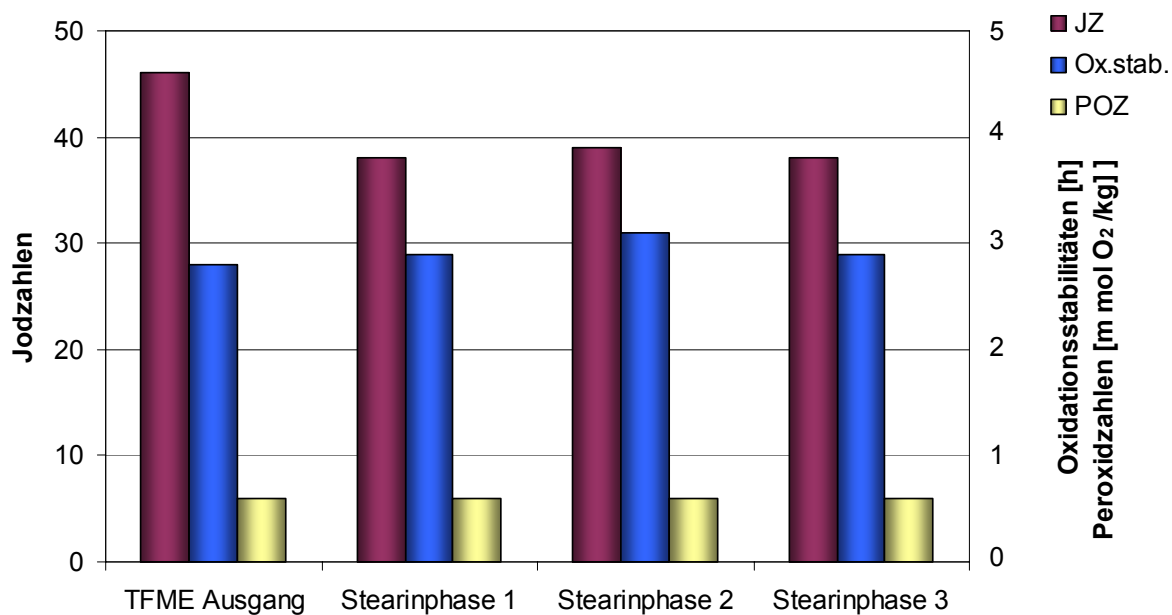


Abbildung 22: TFME ohne BHT – Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft

7.2.2 Altspeisefettmethylester

Der AFME wurde ebenfalls in drei Stufen winterisiert. Die Verteilung der FSME in der Stearinphase sowie die Oxidationsstabilität, Jodzahl und Peroxidzahl sind in den folgenden Abbildungen 23 und 24 dargestellt. Der Grad der Abtrennung der gesättigten FSME war auch hier bereits nach der ersten Winterisierung mit 46,1 Mass.-% hoch und es gab keine Verbesserung nach der zweiten und dritten Winterisierung (Tabelle A9). Von Falk [2004] wurde nach der ersten Winterisierung ein Wert von 54,6 % erzielt. Er konnte den Anteil an gesättigten FSME auch noch durch weitere Winterisierungen steigern (3. Winterisierung: 71,8 %). Ein Grund war wahrscheinlich, dass Falk, im Unterschied zum bisherigen Vorgehen hier, durch Auswaschen der Kristalle mit Lösungsmittel reinere Stearinfraktionen erhielt.

Die Oxidationsstabilität fiel nach der dritten Winterisierungsstufe von 2,5 h auf 2,1 h ab (Tabelle A10). Dagegen stieg die Oxidationsstabilität bei Falk [2004] ausgehend von 3,9 h nach der ersten Winterisierung an und fiel nach der zweiten Winterisierung wieder ab (3,9 h - 10,5 h - 8,4 h). Die Jodzahl nahm kontinuierlich ab und die Peroxidzahl änderte sich nicht (Abbildung 24). Bei Falk nahm die Jodzahl auch kontinuierlich ab (78 - 61 - 51), wie es mit dem steigenden Anteil an gesättigten FSME auch zu erwarten war.

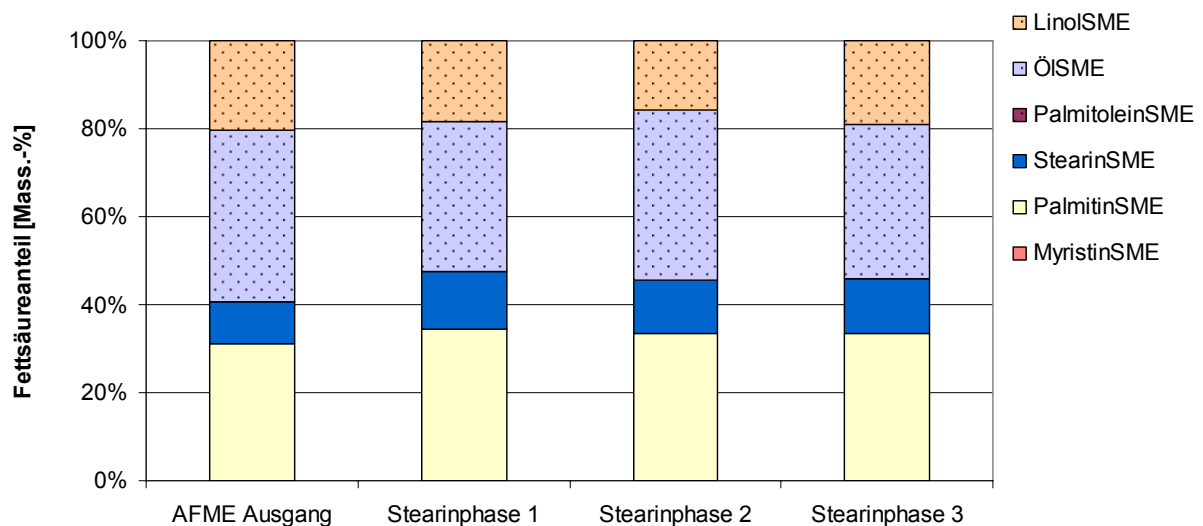


Abbildung 23: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft

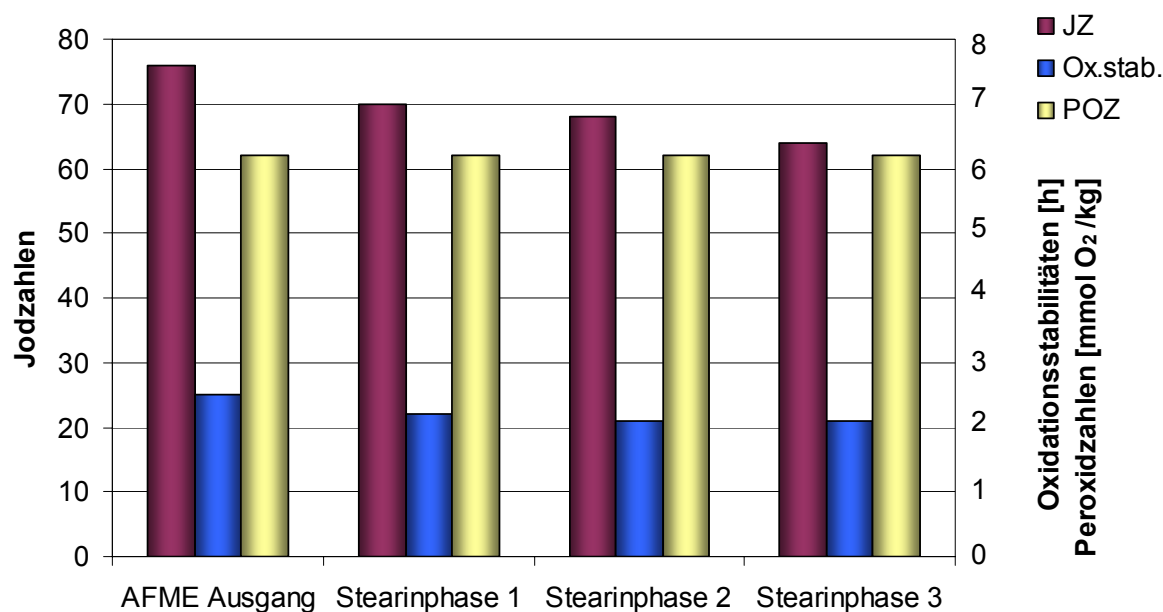


Abbildung 24: AFME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft

7.2.3 Rapsölmethylester

RME zeigte ein gänzlich anderes Winterisierungsverhalten als TFME und AFME. Die Kristallisationstemperatur lag mit -12 bis -14 °C vergleichsweise sehr niedrig (Tabelle 4). Die Kristalle waren nicht gut gewachsen, sondern lagen schwebstoffartig in der Oleinphase vor und waren somit schwer abzufiltrieren. Außerdem war die Ausbeute an gesättigten FSME gering, was an dem Ausgangsprodukt lag: Der Rapsöl-ME bestand zu über 90 % aus ungesättigten FSME mit Ölsäure als Hauptbestandteil (über 60 %). Bei den gesättigten FSME handelte es sich um PalmitinSME (5 %) und StearinSME (weniger als 2 %).

Bei dem ersten Winterisierungsexperiment mit RME, das in zwei Stufen durchgeführt wurde, wurden die Kristalle durch Dekantieren von der flüssigen Phase abgetrennt. Die Ergebnisse der Bestimmung der Fettsäureverteilungen sowie der Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen sind in den folgenden Abbildungen 25 und 26 dargestellt. Es zeigte sich, dass der Anteil an gesättigten FSME nach der zweiten Winterisierungsstufe kontinuierlicher zunahm (7,2 – 10,7 – 22,2 %) (Tabelle A11).

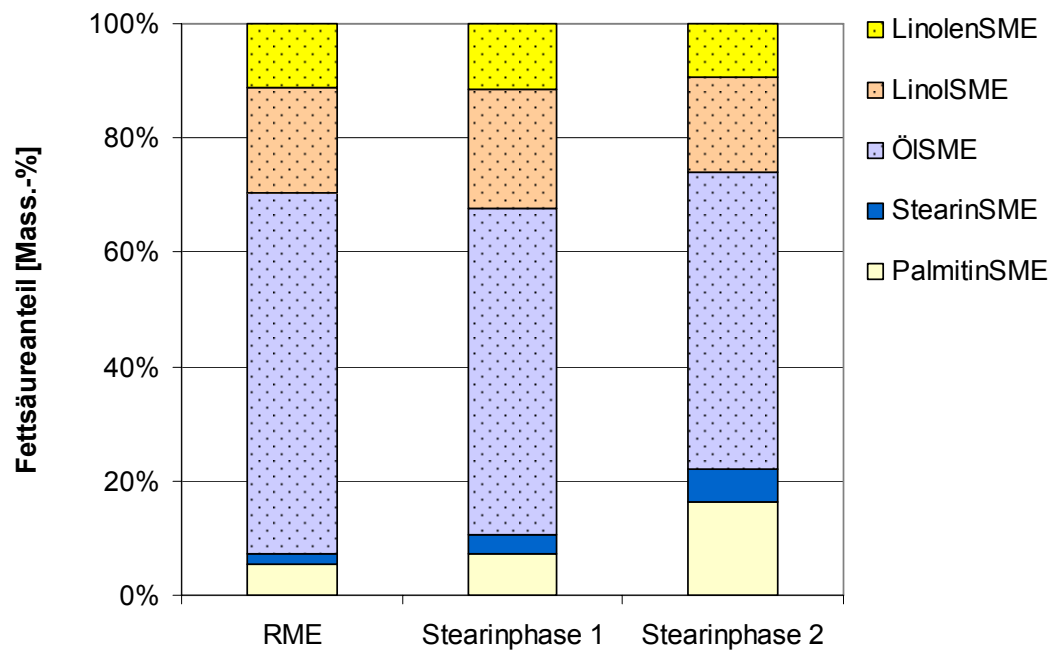


Abbildung 25: RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft

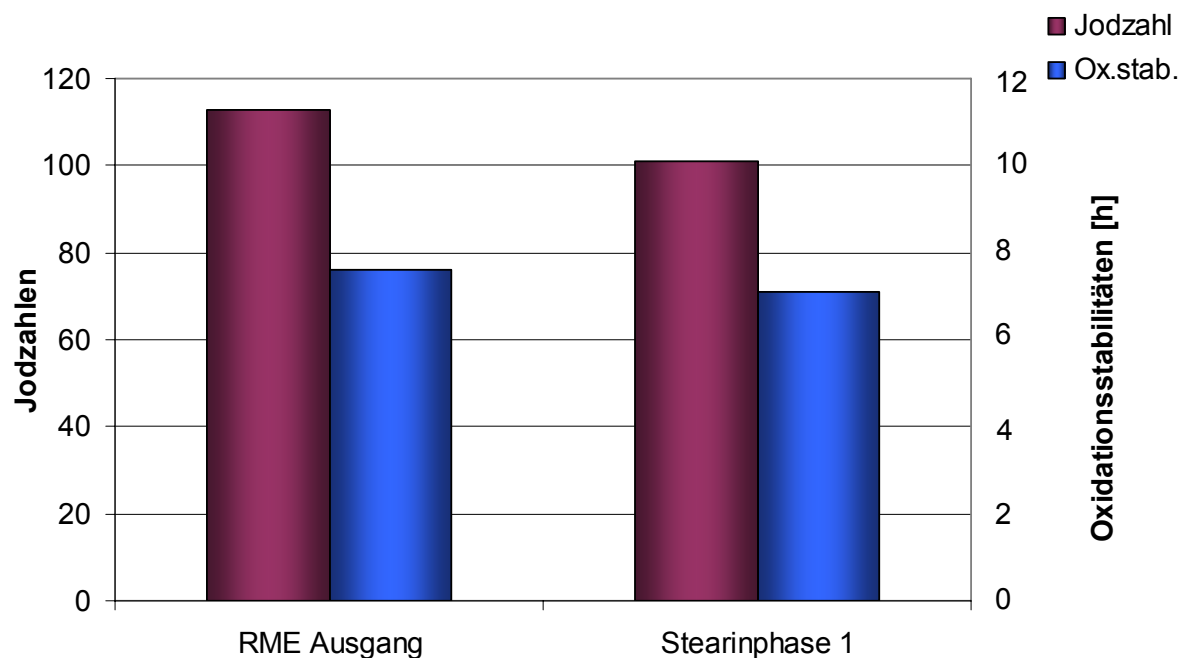


Abbildung 26: RME - Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft

Es wurde zunächst festgestellt, dass sich die Oxidationsstabilität nach der Winterisierung nur geringfügig veränderte (7,6 h – 7,1 h), was sicher auf den dominierenden Einfluss der in hohem Maße enthaltenen ungesättigten FSME zurückzuführen ist (Tabelle A13). Bei der wiederholten Winterisierung von RME wurde die Temperatur weiter von -12 °C auf -14 °C erniedrigt, um das Kristallwachstum zu verbessern. Die Kristalle, die klein blieben, wurden anschließend mit der auf -14 °C gekühlten Fritte abgetrennt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 dargestellt.

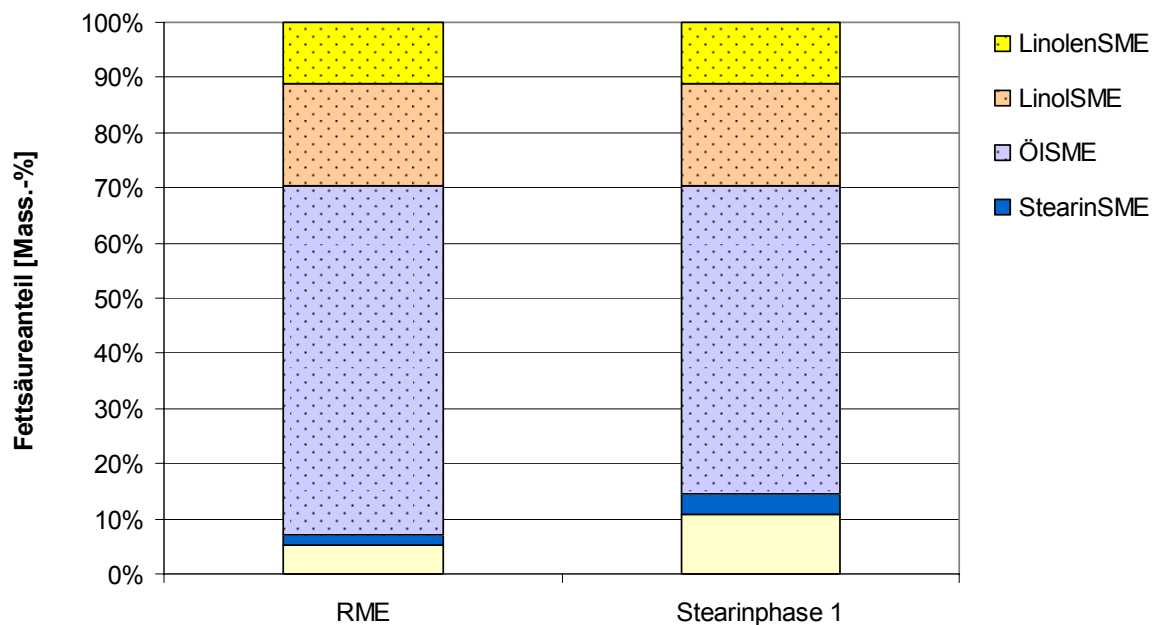


Abbildung 27: RME – Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft
(Wiederholung)

Aus dieser wiederholten Winterisierung resultierte eine ähnliche Verteilung der FSME. Der gesättigte Anteil war nach der Wiederholung leicht angestiegen. Der Grund könnte sein, dass die Abtrennung mit der gekühlten Fritte effektiver war (Tabellen A11 – A12).

7.3 Winterisierung unter Stickstoff

7.3.1 Tierfettmethylester

Bei dem Winterisieren von TFME mit BHT unter Stickstoff kam es wie bei der Winterisierung unter Luft in der 1. Stearinphase zu einer Anreicherung der gesättigten FSME gegenüber dem Ausgangsprodukt. Unter Luft wurde auch nach dem dritten Winterisierungsschritt noch eine Anreicherung festgestellt, was unter Stickstoff nicht mehr erreicht wurde.

Es ergab sich insgesamt keine Verbesserung in der Anreicherung der gesättigten FSME bei Arbeiten unter Stickstoff im Vergleich zur Winterisierung unter Luft. Die Zusammensetzung der Fettsäuremethylester nach der Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff ist in Abbildung 28 dargestellt. Die Werte sind in Tabellen A4 und A14 zu finden.

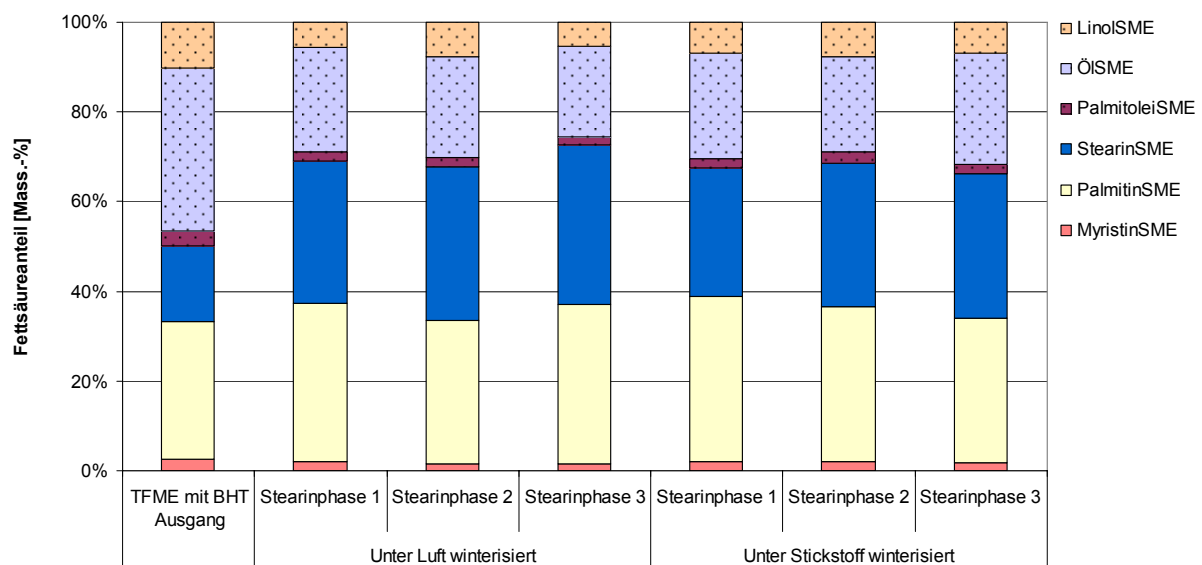


Abbildung 28: Fettsäurezusammensetzung von TFME mit BHT und Stearinphasen unter Luft bzw. Stickstoff

Die Oxidationsstabilität, Jodzahl und Peroxidzahl stimmen gut mit den im ersten Versuch (Winterisierung unter Luft) ermittelten Werten überein (Tabelle A15).

Beim Winterisieren des TFME ohne BHT unter Stickstoff konnten keine Vorteile gegenüber der Kristallisation unter Luft hinsichtlich Trennleistung und Produktschonung festgestellt werden (Abbildung 29). Für das Ausgangsprodukt des TFME ohne BHT konnten nach drei Monaten Lagerung keine messbaren Anzeichen für Alterung festgestellt werden. Die Oxidationsstabilität betrug wie beim frisch gelieferten Produkt 2,8 h. Auch die Jodzahl zeigte nur eine leichte Veränderung von 46 auf 54.

Durch die Winterisierung unter Stickstoff kam es zu keiner Änderung der Oxidationsstabilität gegenüber dem Ausgangsprodukt (2,8 h zu 2,9 h), wie das auch bei der Winterisierung unter Luft der Fall war. Die Jodzahl blieb bei den verschiedenen Winterisierungsprodukten gleich (TFME Ausgang: 46, Stearinphase 1 unter Luft: 38, Stearinphase 1 unter Stickstoff: 38). In Tabelle A16 sind die Werte gegenübergestellt.

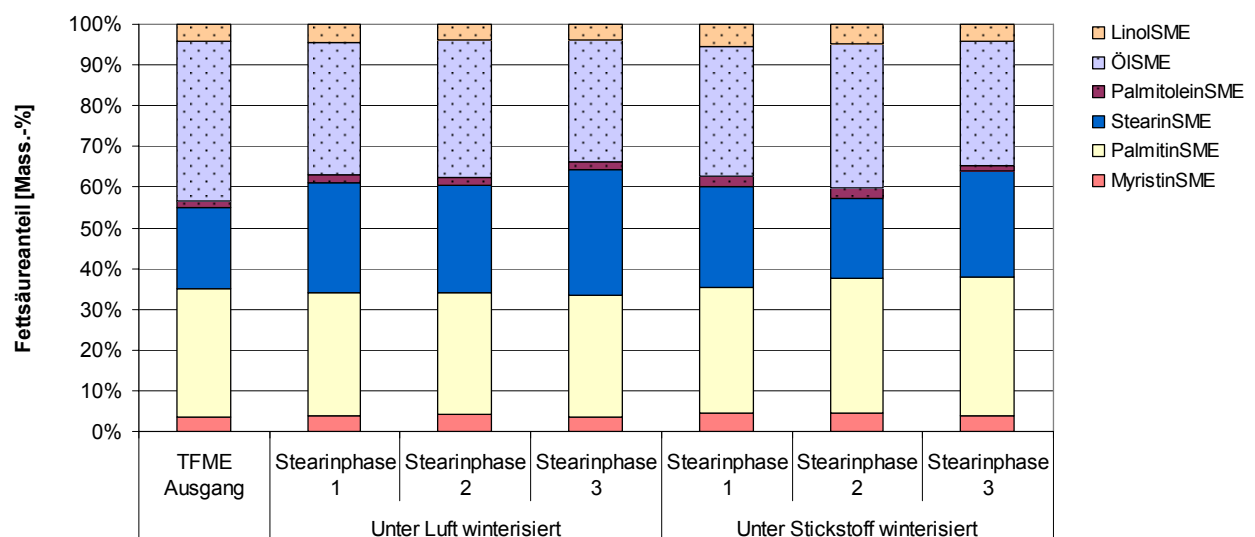


Abbildung 29: Fettsäurezusammensetzung von TFME ohne BHT und Stearinphasen unter Luft bzw. Stickstoff

7.3.2 Altspeisefettmethylester

Beim Winterisieren des AFME unter Stickstoff entstanden sehr kleine Kristalle, die sich schwer abfiltrieren ließen. Während der Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff kam es zu einer Anreicherung der gesättigten FSME, wobei der Anteil der gesättigten FSME unter Stickstoff nach der ersten Winterisierungsstufe geringere Werte aufwies als unter Luft (40,3 % unter Stickstoff, 46,1 % unter Luft). Die Zusammensetzung der Fettsäuren nach der Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff ist in Abbildung 30 dargestellt.

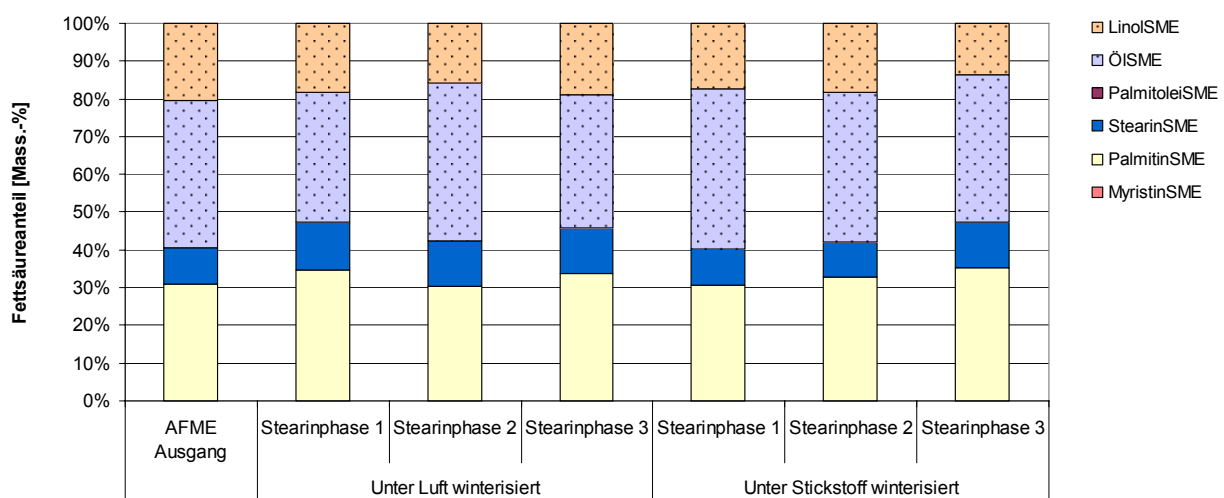


Abbildung 30: Fettsäurezusammensetzung von AFME und Stearinphasen unter Luft bzw. Stickstoff

Es kam bei beiden Methoden zu einer Anreicherung von PalmitinSME und StearinSME in der gesättigten Fraktion verglichen mit dem Ausgangsprodukt, wobei der Anteil in der Stearinphase unter Luft höher war (Tabellen A9 und A17):

PalmitinSME (30,1 % Ausgang - 33,6 % unter Luft - 30,8 % unter Stickstoff)

StearinSME (9,2 % Ausgang - 12,5 % unter Luft - 9,5 % unter Stickstoff)

Eine mögliche Ursache für die geringeren Anteile an gesättigten FSME bei der Winterisierung unter Stickstoff können durch die technischen Schwierigkeiten beim Abfiltrieren der feinen Kristalle entstanden sein. Der Ester hatte sich während der dreimonatigen Lagerzeit trotz Kühlung verändert. Belegt wird die Alterung des AFME durch die Oxidationsstabilität, die von ursprünglich 7,0 h beim frisch gelieferten Produkt auf 2,8 h

fiel. Es ist daher wichtig, die Winterisierungsprodukte mit dem zum Versuchszeitpunkt eingesetzten Ausgangsprodukt zu vergleichen.

Durch die Winterisierung unter Stickstoff kam es zu keiner relativen Änderung der Oxidationsstabilität gegenüber dem Ausgangsprodukt (2,5 h zu 2,7 h). Die Jodzahl sank von 75 auf 73. Die Peroxidzahl änderte sich nicht.

Bei der Winterisierung unter Luft veränderte sich die Oxidationsstabilität gegenüber dem Ausgangsprodukt AFME kaum (2,5 h auf 2,2). Die Jodzahl verringerte sich wie bei der Winterisierung unter Stickstoff. In Tabelle A18 sind die Werte gegenübergestellt.

7.4 Winterisierung von FSME mit Waschen der Stearinphase

Durch Nachwaschen mit Lösungsmitteln bei der Filtration können Oleineinschlüsse aus dem Filterrückstand herausgelöst werden. Bei den üblichen technischen Verfahren kommen dabei sowohl unpolare (z.B. Hexan) als auch polare (z.B. iso-Propanol, Aceton, Methanol) Reagenzien zum Einsatz [Bockisch, 1993].

Die nachfolgenden Abbildungen 31 - 33 zeigen die erzielten Ergebnisse nach dem Waschen der Stearinphase mit Methanol für AFME und TFME. Die Ausbeuten an gesättigten AFME konnten so, verglichen mit Versuchen ohne Waschen mit Methanol, gesteigert werden. Es konnte z.T. eine Anreicherung der gesättigten Ester in einem Schritt bis auf 85 % erreicht werden. Die Werte sind in Tabellen A19 – A21 zu finden.

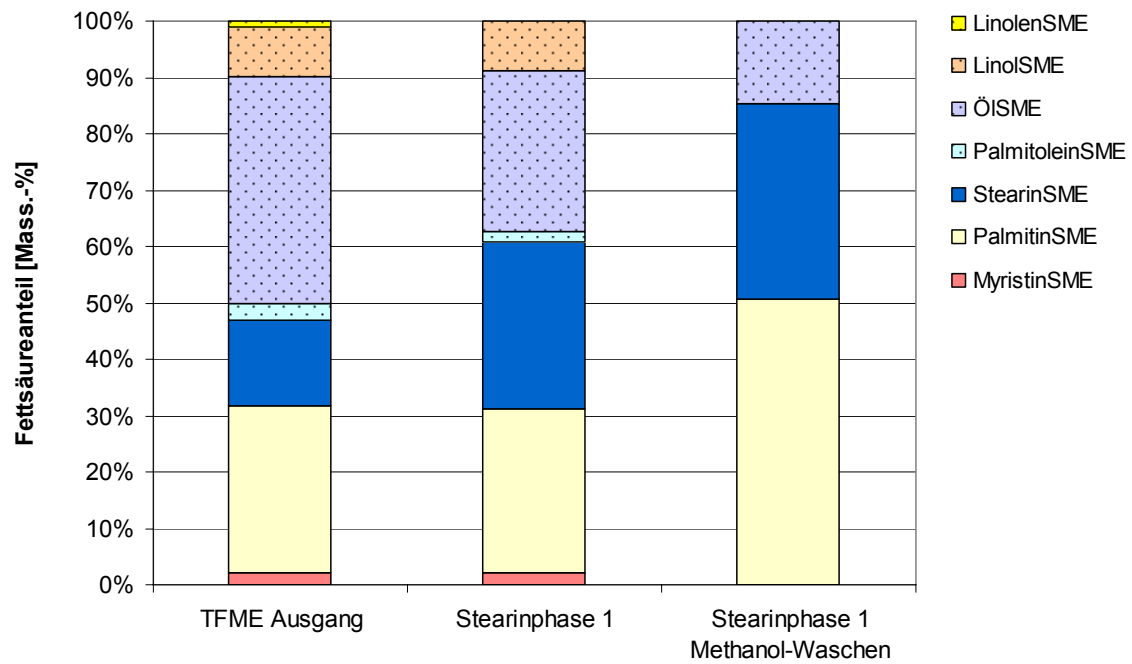


Abbildung 31: Fettsäurezusammensetzung des winterisierten TFME mit BHT vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol

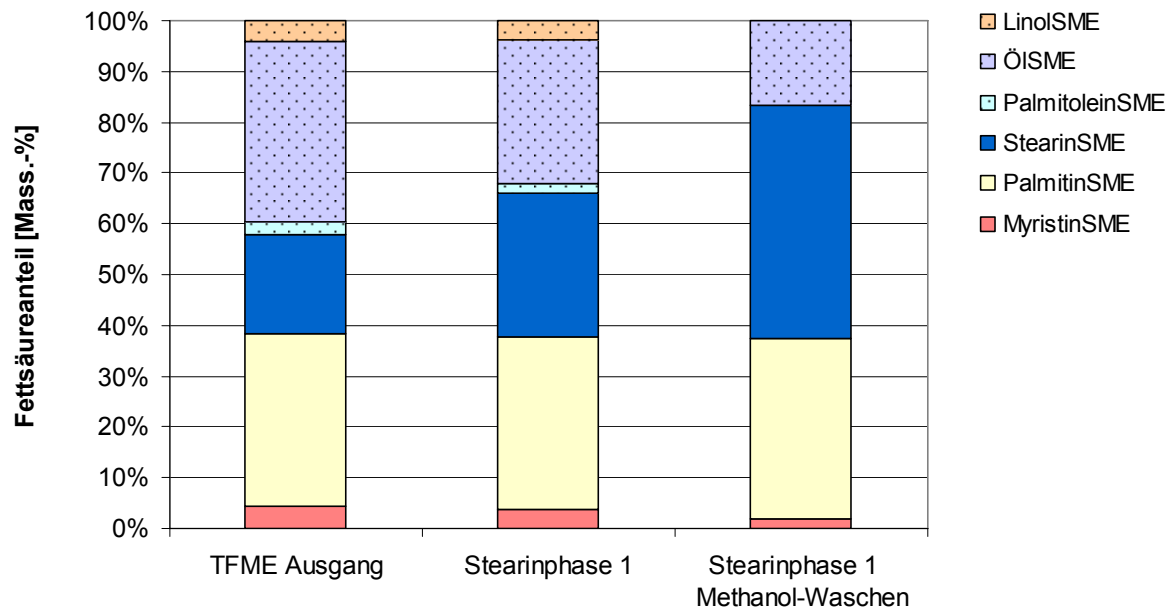


Abbildung 32: Fettsäurezusammensetzung des winterisierten TFME ohne BHT vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol

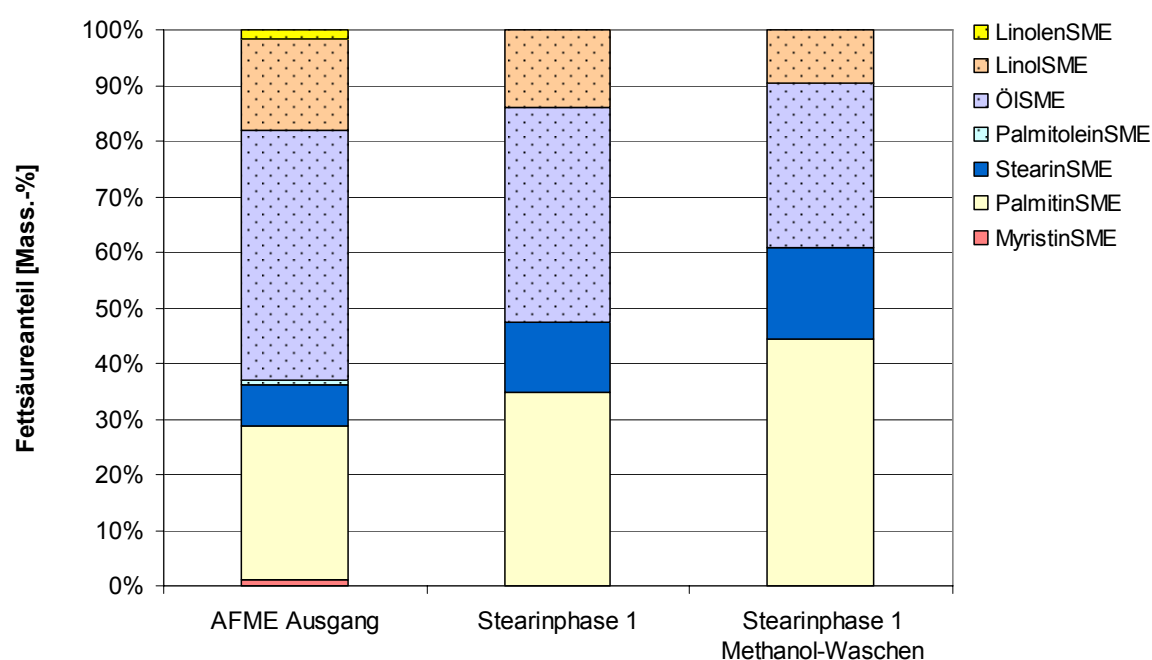


Abbildung 33: Fettsäurezusammensetzung des winterisierten AFME vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol

In den Versuchen mit beiden Tierfettmethylesterchargen konnte der Anteil an gesättigten Fettsäuremethylestern auf 85 % bzw. 83 % gesteigert werden (Tabellen A19 und A20). In den Altspeisefettmethylester-Chargen konnten Anreicherungen auf 61 % erzielt werden (Tabelle A21). Diese Ergebnisse gehen mit einer stark abgesenkten Jodzahl einher (Tabelle 9). Allerdings weisen die korrespondierenden Oxidationsstabilitäten keinen signifikanten Anstieg auf, wie es zu erwarten wäre. Dies stimmt mit den von Dittmar et al. [2004] beschriebenen Beobachtungen überein. Sie stellten fest, dass ein Altspeisefett eine unzureichende Induktionsperiode von 3 h zeigte, obwohl es eine günstige Fettsäurezusammensetzung aufwies, und vermuteten einen Hinweis auf eine oxidative Vorschädigung des Recyclingfettes. Insgesamt konnte im Verlauf dieser Arbeit beobachtet werden, dass sich die geringeren Oxidationsstabilitäten der inzwischen leicht geschädigten Proben kaum noch veränderten. Die Probe TFME ohne BHT wies gleich zu Beginn eine sehr niedrige Oxidationsstabilität auf, die sich aber über 6 Monate auch nicht veränderte. Derartige Phänomene sind ebenfalls in der Literatur beschrieben [Mittelbach u. Gangl, 2001].

Tabelle 9: Effekte des Waschens mit Methanol auf Oxidationsstabilität, Jodzahl und Anteil an gesättigten Fettsäuremethylestern

| FSME | | Ox.Stab. [h] | JZ | gesättigte FSME [%] |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------|-----------|------------------------------------|
| TFME mit BHT | Ausgangsmaterial | 2,9 | 62 | 49 |
| | Stearinfraktion 1 | 3,3 | 43 | 68 |
| | Stearinfraktion 1 Methanol-Waschen | 3,3 | 15 | 85 |
| TFME ohne BHT | Ausgangsmaterial | 2,8 | 46 | 55 |
| | Stearinfraktion 1 | 2,9 | 38 | 61 |
| | Stearinfraktion 1 Methanol-Waschen | 2,9 | 22 | 83 |
| AFME | Ausgangsmaterial | 2,5 | 76 | 39 |
| | Stearinfraktion 1 | 2,2 | 70 | 46 |
| | Stearinfraktion 1 Methanol-Waschen | 2,8 | 52 | 61 |

7.5 Sauerstoffbindung durch FSME

In Abbildung 34 sind die Sauerstoffbindungen (SB) durch TFME mit BHT, AFME und RME im Versuchszeitraum von 14 Tagen bei verschiedenen Temperaturen 20, 30 und 40 °C dargestellt. Bei 20 °C wurde eine geringe Sauerstoffbindung durch die FSME festgestellt (26 mg O₂/L bei TFME – 65 mg O₂/L bei AFME - 52 mg O₂/L bei RME). Bei 30 °C änderten sich die SB-Werte bei TFME und AFME nicht, während die bei RME auf einen Wert von 169 mg O₂/L anstieg. Bei 40 °C stiegen die SB-Werte bei AFME und RME auf 220 bzw. 440 mg O₂/L an. Der SB-Wert des TFME änderte sich dagegen bei dieser Temperatur geringfügiger von 26 mg O₂/L (20 °C) auf 60 mg O₂/L (40 °C) (vgl. Tabelle A23).

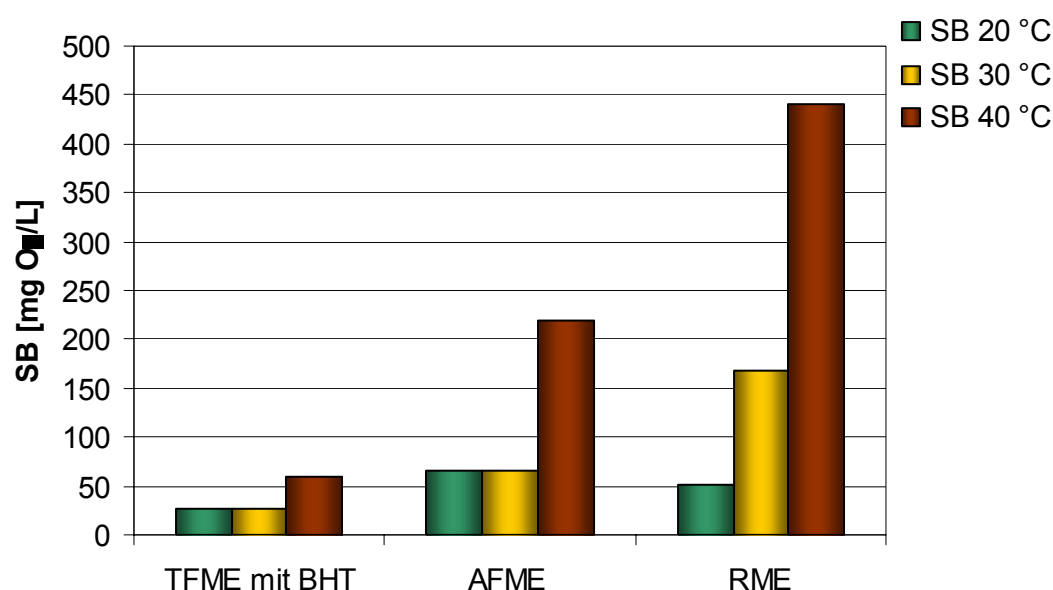


Abbildung 34: Sauerstoffbindung durch verschiedene FSME (Versuchszeitraum: 14 Tage, Temperaturen: 20, 30 und 40 °C)

Bei Betrachtung der Abbildungen 35 bis 37 wird deutlich, dass zwischen den Ausgangs-estern und den Testmischungen nach 14 Tagen bei 20 °C im Sauerstoffbindungsexperiment kaum Unterschiede hinsichtlich Oxidationsstabilität, Jodzahl und Peroxidzahl festzustellen waren. Auffällig sind nur die grundsätzlichen Eigenschaftsunterschiede der drei Esteröle. Erst bei den Experimenten zur Bindung von Luftsauerstoff, die bei 30 und 40 °C durchgeführt wurden, konnten deutliche Effekte, d.h. oxidative Veränderungen, beobachtet werden (vgl. auch Tabelle A23). So stiegen die Peroxidzahlen, verglichen mit denen der Ausgangsprodukte, deutlich an. Die Oxidationsstabilitäten nahmen ab, und diese Abnahme war erwartungsgemäß bei RME am stärksten, das den höchsten Anteil an ungesättigten FSME hat. Die Jodzahl veränderte sich kaum. Dieser Messparameter ist in diesem Zusammenhang wegen zu geringer Empfindlichkeit offenbar nicht geeignet. Hier ist erwähnenswert, dass auch die Fettsäurezusammensetzung, bestimmt per GC/MS, durch die SB-Experimente nicht messbar verändert wurden (vgl. Tabelle A22).

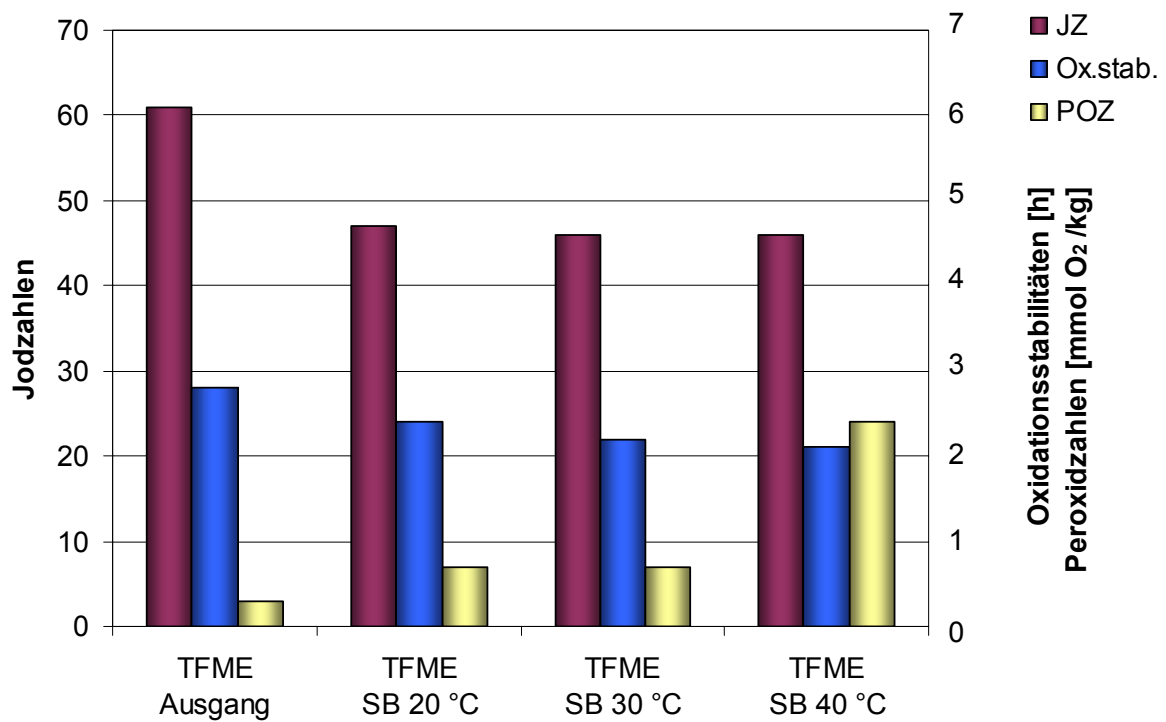


Abbildung 35: TFME mit BHT - Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach dem SB-Versuch

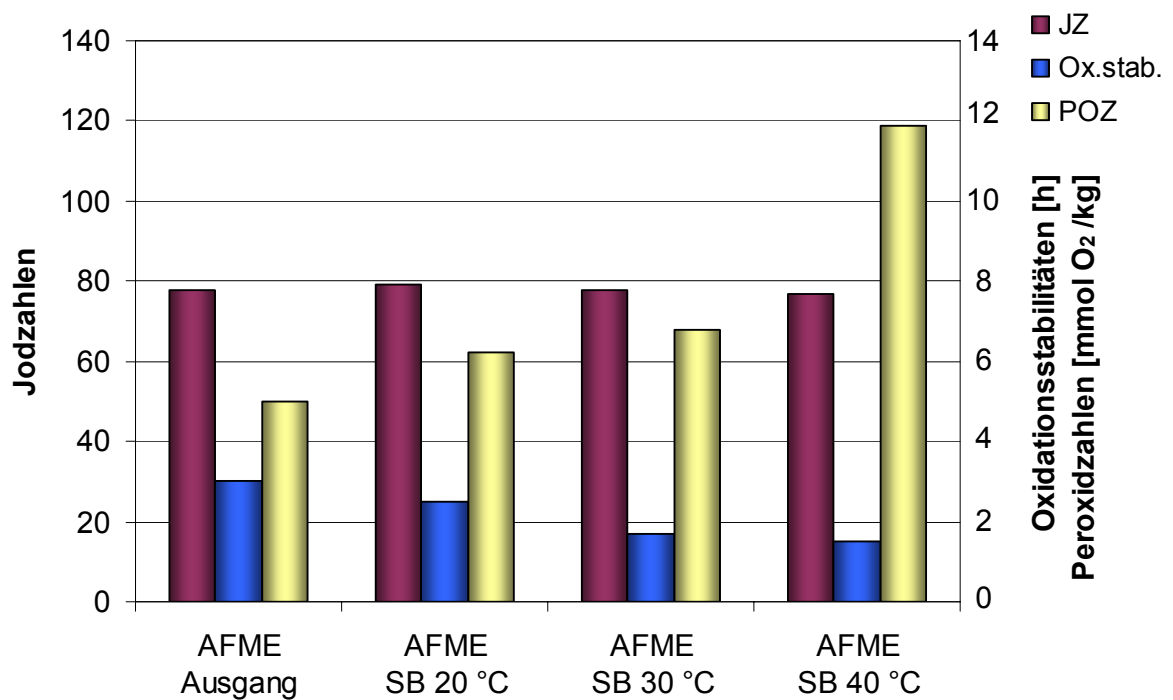


Abbildung 36: AFME - Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach dem SB-Versuch

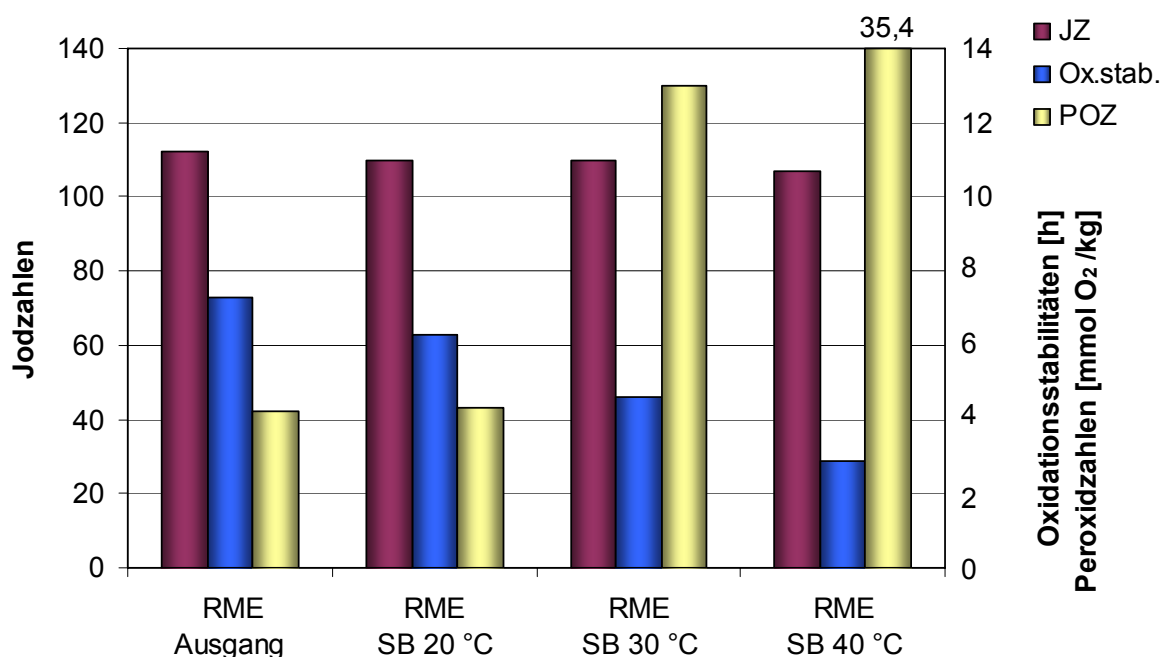


Abbildung 37: RME - Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach dem SB-Versuch

7.6 Elementanalytik der FSME

Nach Aufschluss wurden die FSME auf die Elemente Al, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sn, V und Zn mittels ICP-OES untersucht, da diese Elemente in früheren Untersuchungen von Altfetten relevant waren [Bahadir et al., 2004, Falk et al., 2004]. Die Messwerte lagen dennoch unter den praktischen Bestimmungsgrenzen für diese Elemente (vgl. Tabelle A24). Lediglich Bor konnte in zwei der Proben in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Es ist damit vor allem gezeigt, dass keine Redoxkatalysatoren in ausreichender Konzentration vorliegen, die zur Oxidation der FSME beitragen könnten.

7.7 Ergebnisse der Headspace-Analytik

Mit der Einbeziehung von Ölsäuremethylester als Modellsubstanz in die Untersuchungen konnten erste Ergebnisse in Hinblick auf die Bildung flüchtiger Verbindungen erzielt werden. So konnte in der in Abschnitt 6.13 beschriebenen Anlage nach Anreicherung an Kieselgel gezeigt werden, dass erst beim Erhitzen und unter der Einwirkung von Luft flüchtige Aldehyde und Ketone gebildet wurden. Bei Raumtemperatur gab es sowohl in dem Versuchsansatz mit synthetischer Luft als auch mit Stickstoff keine Hinweise auf eine Schädigung der Fettsäuremethylester (Tabelle A25). Bezüglich der Experimente bei 110 °C konnten sowohl in den auf Kieselgel angereicherten Proben als auch in der wässrigen Lösung nach Messung der Oxidationsstabilität die für die Oxidation von Ölsäure bekannten flüchtigen Carbonylverbindungen wie Hexanal und Heptanal [Belitz u. Grosch, 1985] nachgewiesen werden. In der wässrigen Lösung ließen sich auch höhere Aldehyde wie Octanal, Nonanal, Decanal und Decenal detektieren (Tabelle A26). Bei der Bestimmung der Oxidationsstabilität der Fettsäuremethylester aus Tierfett, Altspeisefett und Rapsöl resultierten weitere ungesättigte Aldehyde wie 2,4-Heptadienal, Nonadienal und Octadienal. Diese sind typisch für den oxidativen Abbau der mehrfach ungesättigten Fettsäuren Linol- und Linolensäure [Belitz u. Grosch, 1985].

Bei einem exemplarisch durchgeführten Anreicherungsversuch an Aktivkohle wurde gezeigt, dass sich so nur unpolare und schwach polare Kohlenwasserstoffverbindungen anreichern ließen. Es wurde deutlich, dass der Versuchsaufbau unter Verwendung von Kieselgel als Adsorbens geeignet ist, um polare flüchtige Verbindungen zu untersuchen. Vergleicht man die Ergebnisse der mit TFME durchgeführten Adsorptionsversuche an Kieselgel mit denen für die Modellsubstanz Ölsäuremethylester, so fällt auf, dass aus dem TFME bereits bei Raumtemperatur sowohl mit Stickstoff als auch mit synthetischer Luft flüchtige Verbindungen angereichert werden konnten. Diese Stoffgemische wiesen eine z.T. unterschiedliche Zusammensetzung auf. So wurden durch Abgleich mit einer Spektrenbibliothek auch Hinweise auf hydroxylierte Fettsäuremethylester gefunden, die auf eine Vorschädigung der Probe hindeuteten. In der Literatur gibt es ebenfalls Hinweise auf eine Veränderung der Zusammensetzung der flüchtigen Verbindungen in Zusammenhang mit einem künstlich herbeigeführten Alterungsvorgang bei Schmierfluiden auf der Basis synthetischer Ester [Schmitz et al., 1998]. Dieses unterschiedliche Verhalten von Realprobe und Modellsubstanz sollte Anlass für weitere Untersuchungen geben.

7.8 Antioxidantien

Die Abnahme bzw. auffällig geringe Zunahme der Oxidationsstabilität in den Stearinphasen nach wiederholten Winterisierungsprozessen führte zu der Annahme, dass hierfür ein abnehmender Gehalt an Antioxidantien verantwortlich sein könnte. Deshalb wurde der Verbleib von BHT und Tocopherol nach der Winterisierung untersucht. Aus den Abbildungen 38 und 39 sowie der Tabellen A27 – A29 wird deutlich, dass sich die untersuchten Antioxidantien tatsächlich in den Oleinphasen anreicherten. Dieser Effekt trägt zur Absenkung der Oxidationsstabilität der durch mehrfache Winterisierung gewonnenen Stearinphasen bei. Eine nähere Untersuchung von Konzentrationen und Verbleib aller in den Fettsäureestern vorkommenden Antioxidantien wäre künftig wünschenswert.

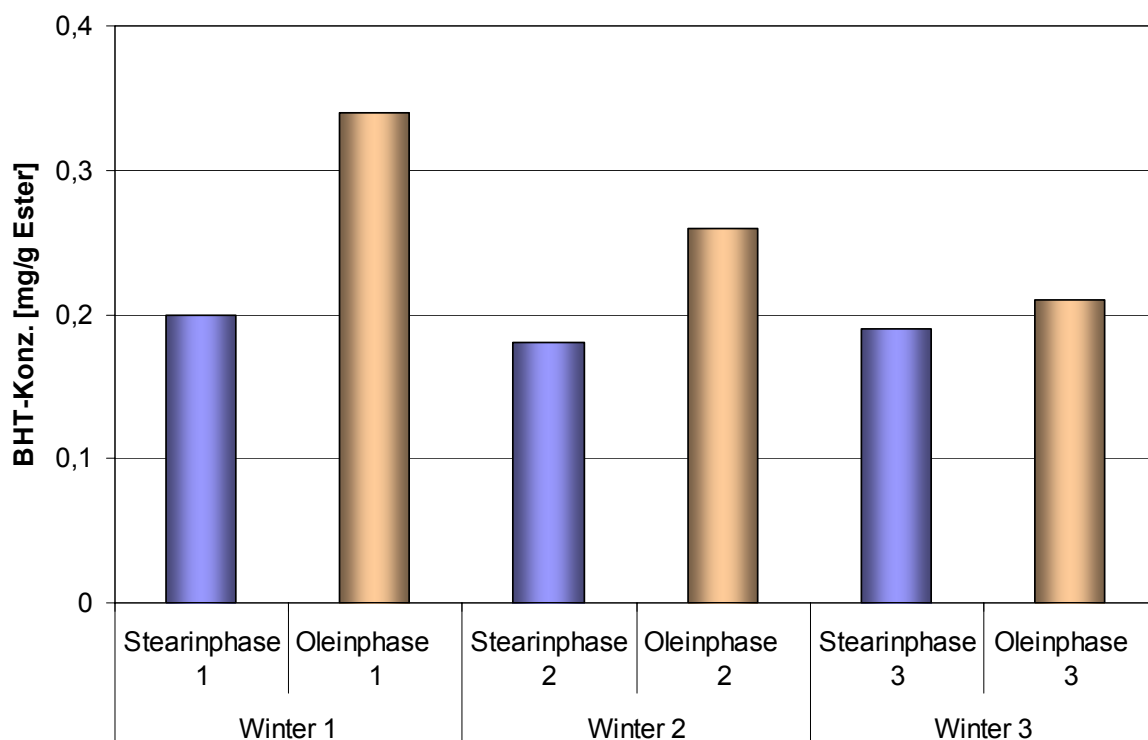


Abbildung 38: Verteilung des dotierten BHT im bereich von 0.03 % in den verschiedenen Winterisierungsfractionen

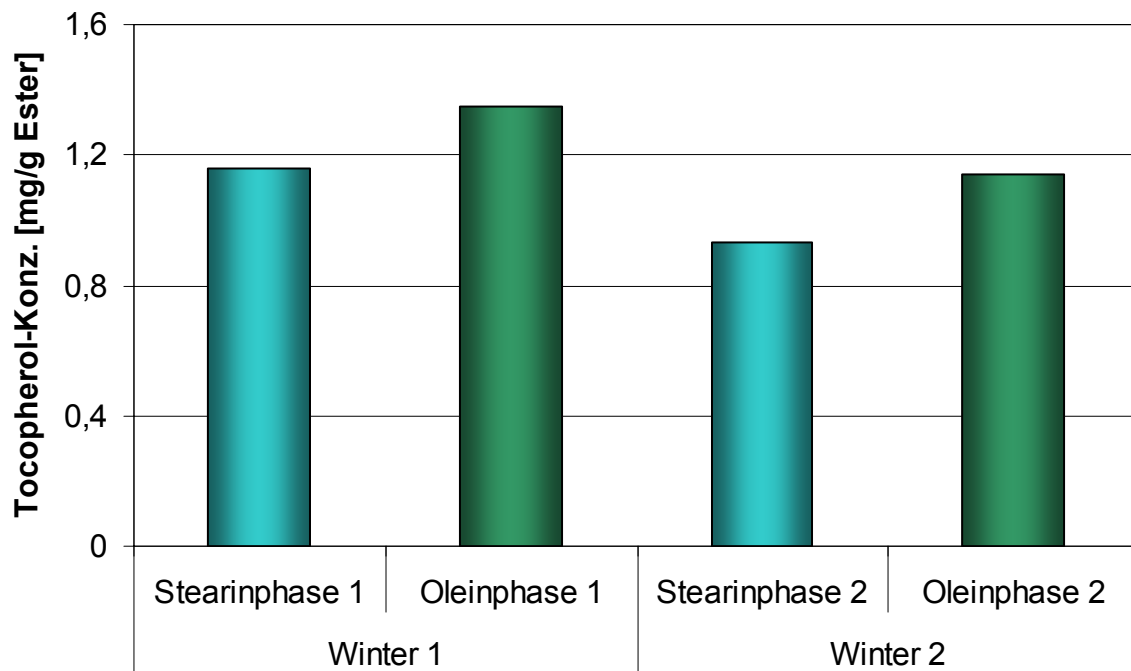


Abbildung 39: Verteilung des dotierten Tocopherols im Bereich von 0.1 % in den verschiedenen Winterisierungsfraktionen

7.9 Dialyse

Folgende vier Membrantypen wurden für die Dialyseexperimente benutzt: Eine Polyisopren-Membran (PIP) (Gummi-Membran) nach [U.S. patent No. 2,408,625], eine Polyethylen-Membran (PE-HD) nach Huckins et al. [1990], eine Polypropylen-Membran (PP) und eine Membran aus regenerierter Cellulose (RC). Die Membran-Materialien wurden durch die Parameter, die in Tabelle 10 erwähnt sind, spezifiziert.

Tabelle 10: Physikalische und chemische Eigenschaften der verwendeten Membranen

| Membranmaterial | PIP | PE-HD | PP | RC |
|--|--|---|--|--|
| Dicke (μm) | 90 | 10 | 20 | 30 |
| Dichte (g/cm^3) | 0.91 | 1.19 | 0.94 | 1.42 |
| Austauschfläche (cm^2) | 89 | 104 | 103.5 | 103.5 |
| MWCO* (Dalton) | <3200 | <530 | <530 | 3500 |
| Chemische Beständigkeit | Stabil gegen die meisten organischen Lösungsmittel. Dagegen z.T. löslich in Ether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlormethan | Stabil gegen: wässrige Lösungen von Säuren, Basen, und Salzen, Wasser, Alkohole, Ester, Öle, Fette, und unter 60 °C praktisch unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Nicht stabil gegen: starke Oxidationsmittel | Stabil gegen: wässrige Lösungen von Säuren, Basen, und Salzen, Alkohole, Öle. Nicht stabil gegen: starke Oxidationsmittel, halogenierte Kohlenwasserstoff, Benzin und Benzol | Stabil gegen: halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester, Oxide und Lösungsmittel, die Stickstoff enthalten. Nicht stabil gegen: Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Perchlorsäure; Kaliumhydroxid und Phenole |
| Maximal Temperatur (°C) | 70 | 105 | 110 | 60 |
| Temperatur in der Dialysezelle (°C) | 33.5 | 33.5 | 33.5 | 33.5 |
| Permeationsraten ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$) | 1.65 (Hexan) | 0.09 (Hexan) | 0.07 (Hexan) | 0.02 (Aceton) |

*Die Ausschlussgrenze (MWCO) wurde ermittelt, indem die Durchlässigkeit von Dimethylsiloxan-Standards mit unterschiedlichen Molekulargewichten (310, 530, 1200, 1900, 3200, 5900 und 15000 g/mol) registriert wurde [Toh et al., 2007; Tarleton et al., 2005]. Die Dimethylsiloxane wurden mit FSME gemischt und dialysiert. Die Siloxane wurden anschließend mittels FT-IR Spektrometrie und ^1H -NMR nachgewiesen.

Bei der Anwendung des Dialyseverfahrens auf Fettsäuremethylester konnten verschiedenen Effekte, wie im Folgenden beschrieben, beobachtet werden.

7.9.1 Reinigung der Esteröle

Fettsäuremethylester sind dialysierbar. Sie passierten die hier verwendeten Membrane. Polymere Verbindungen können abgetrennt werden. Es können, insbesondere bei der Produktion der Fettsäureester aus AFME oder TFME, weitere Verunreinigungen, wie freie Fettsäuren, Partikel, Wasser, Salze, Oligo- und Polymere von Fettsäuren/Säureester, Glycerin, Edukt Alkohol, Phospholipide, Farb- und Riechstoffe in Rohesterprodukt erwartet werden [Ribeiro et al., 2006; He et al., 2006]. Heutzutage wird eine komplette Destillation der Ester unter vermindertem Druck als konventionelle industrielle Reinigungsmethode zur Beseitigung der oben genannten Verunreinigungen eingesetzt. In dieser Machbarkeitsstudie wurde untersucht, ob diese Reinigungsmethode durch eine geeignete Membrantrenntechnik ersetzt werden könnte. Hierzu wurde in einem Versuch schwarzbrauner Destillationsrückstand mit klargelbem Altspeisefettmethylester (beide Fraktionen aus einer großtechnischen Rektifikationsanlage) vermischt (1:2). Das Gemisch wies ebenfalls die schwarzbraune Färbung auf. Dieses Gemisch wurde in der Dialyseapparatur unter Anwendung einer PIP- und einer PE-Membran (gemäß Tabelle 10) mit n-Hexan 2 bzw. 24 Stunden lang dialysiert. In den Abbildungen 40 und 41 sind Dialysat und Rückstand nach der Dialyse zu sehen.



Abbildung 40: AFME und Destillationsrückstand: Permeat und Rückstand nach 2 h Dialyse mit PIP-Membran und n-Hexan



Abbildung 41: AFME und Destillationsrückstand: Permeat und Rückstand nach 24 h Dialyse mit PE-Membran und n-Hexan

Das Reinigungsergebnis war optisch bewertet gut mit der PIP-Membran, aber es war ausgezeichnet mit der PE-Membran und führte zu einem Fettsäureester, der in Farbe und Viskosität dem Ausgangsprodukt glich. Es ist davon auszugehen, dass Verunreinigungen im Dialyserückstand verblieben. Zur Absicherung des optischen Eindrucks wurden Elemente in den beiden Fraktionen analysiert. Wie aus der Tabelle 11 zu erkennen ist, sind die Konzentrationen der Elemente (vor allem Schwefel und Kalium) im Rückstand höher als im Dialysat, was auf eine Aufreinigungsleistung hindeutet.

Tabelle 11: Elementergebnisse (mg/kg) der erhaltene Dialysat und Rückstand nach Dialyse der Mischung von AFME und dessen Destillationsrückstand

| | Al | Fe | K | S | Na | Mg | P | Zn | Ca |
|------------------|-----|-----|-----|------|------|-------|------|-----|------|
| PE | | | | | | | | | |
| Dialysat | < 1 | < 1 | < 2 | 21,1 | 8,9 | < 0,5 | 9,8 | < 1 | 4,0 |
| Rückstand | 3,5 | 3,4 | 123 | 304 | 13,2 | 0,8 | 12,9 | 1 | 6,2 |
| PIP | | | | | | | | | |
| Dialysat | < 1 | < 1 | < 2 | 81,9 | 44,2 | < 0,5 | 17,6 | < 1 | 13,9 |
| Rückstand | 2,7 | 7,0 | 329 | 606 | 22,3 | 5,5 | 17,8 | 8,2 | 10,8 |

7.9.2 Abtrennung freier Fettsäuren

Erhöhte Gehalte an freien Fettsäuren (FFA) sind problematisch sowohl für Fettsäureester in technischer Anwendung [Brenneis et al., 2006] als auch für Pflanzenöle für Speisezwecke [Ribeiro et al., 2006; Bhosle et al., 2005]. Die Anwendung von Membranen für die Abtrennung von FFA (Entsäuerung) aus Ölen wurde bereits beschrieben [Bhosle und Subramanian, 2005]. Die Ergebnisse der Entsäuerung bei Anwendung von Membrantechnik waren bisher gemäß Literatur unvollständig. Es wurde von teilweiser Entsäuerung (meist 40 bis 60 %) berichtet [Bhosle et al., 2005; Koike et al., 2002; Lakshminarayanan et al., 1996; Ribeiro et al., 2006; Subramanian, 2005; Zwijnenberg et al., 1999].

Um die Fähigkeit der in Abschnitt 7.9 beschriebenen Membranen zur Entsäuerung von FSME zu untersuchen, wurden Proben von AFME mit Stearinsäure dotiert und anschließend dialysiert. Der Dialysezeit betrug wegen der unterschiedlichen Permeationsraten 3 h mit PIP- und 6 h mit PE- und RC- Membranen. Das verwendete Lösungsmittel war n-Hexan im Fall von PIP- und PE-Membranen und Aceton im Fall der RC-Membran. Ergebnisse über die Abtrennung von freien Fettsäuren aus AFME sind in Tabelle 11 zu finden. Man erkennt, dass sich die freien Fettsäuren in den Rückständen bei Verwendung der unpolaren PIP und PE Membranen anreichern. Beste Ergebnisse wurden mit einer PE-Membran erzielt, was zu einer Verringerung der Säurezahl auf 11 % des Ausgangswertes von 7,81 mg/g führte. Ein noch besseres Ergebnis wurde durch Zusatz von Ethanolamin, das als Hilfsstoff zur Unterstützung der Trennung von freien Fettsäuren verwendet wurde, erzielt (Verringerung der Säurezahl auf 6 % des Ausgangswertes).

Tabelle 11: Säurezahl der Roh- und Dialyse-Produkte der FSME mit PIP-, PE- und RC-Membranen

| Probe | EW [g] | SZ [mg KOH/g] | Probe | EW [g] | SZ [mg KOH/g] | Probe | EW [g] | SZ [mg KOH/g] |
|------------|--------|---------------|-----------------------------------|--------|---------------|--|--------|---------------|
| AFME | 30 | 0.62 | AFME dotiert mit Stearinsäure 3 % | 30 | 7.81 | AFME dotiert mit Stearinsäure 3% und Ethanolamin 6 % | 30 | 7,81 |
| PIP | | | PIP | | | PIP | | |
| Dialysat | 27.4 | 0.61 | Dialysat | 28.2 | 7.16 | Dialysat | 21.9 | 1.24 |
| Rückstand | 1.8 | 3.70 | Rückstand | 1.6 | 22.29 | Rückstand | 7.8 | 30.05 |
| PE | | | PE | | | PE | | |
| Dialysat | 3.0 | 0.22 | Dialysat | 1.1 | 0.88 | Dialysat | 1.3 | 0.50 |
| Rückstand | 26.5 | 0.92 | Rückstand | 28.3 | 8.66 | Rückstand | 28.6 | 8.85 |
| RC | | | RC | | | RC | | |
| Dialysat | 1.2 | 0.94 | Dialysat | 7.5 | 7.25 | Dialysat | 1.8 | 8.17 |
| Rückstand | 28.6 | 0.67 | Rückstand | 22.6 | 7.56 | Rückstand | 28.4 | 7.20 |

EW: Einwaage

Die Trennung der FFA war im Fall der PIP-Membran gering (Verringerung der Säurezahl auf 92 %). Der Grund könnte der vergleichsweise hohe MWCO im Vergleich zu PE-Membran sein. Allerdings konnte die Trennung von FFA deutlich verbessert werden durch die Zugabe von Ethanolamin (Verringerung der Säurezahl auf 16 %). Die Dialyse unter polaren Bedingungen mit einer RC-Membran und Aceton als Lösungsmittel erbrachte, unabhängig von der Zugabe von Ethanolamin, keine positiven Auswirkungen auf die Abtrennung von FFA (vgl. Tabelle 11). Allerdings konnte hiermit die Abhängigkeit des Separationserfolges von der Polarität des Dialyseregimes gezeigt werden.

7.9.3 Abtrennung von gesättigten und ungesättigten Fettsäureester

Eine teilweise Abtrennung der gesättigten von ungesättigten Fettsäureestern erwies sich als ein weiterer Vorteil der membran-basierten Fettsäureester-Raffination. Im Gegensatz zu den linearen gesättigten Fettsäureester-Molekülen weisen ungesättigte Fettsäureester-Moleküle einen 120° Winkel an der sp^2 -hybridisierten C=C Doppelbindung auf. Dieser Unterschied in der räumlichen Molekülstruktur führt offenbar dazu, dass die Membranpassage der ungesättigten Fettsäureester im Vergleich zu den gesättigten Fettsäureester sterisch gehindert ist und somit verzögert erfolgt. Diese These wurde durch Dialyse-Experimente bestätigt. Wie aus der Abbildung 42 zu erkennen ist, stieg der Anteil an gesättigten FSME im Dialysat im Vergleich zum Rückstand an. Im Falle der PIP-Membran betrug die Zunahme maximal 4,5 % (von 28,5 auf 33,0 Mass.-%) nach 3 h Dialysezeit. Danach wurde der Unterschied zwischen den gesättigten und ungesättigten FSME Anteilen in Dialysat und Rückstand in der laufenden Dialyse innerhalb von 18 h fast ausgeglichen. Das heißt, die gesättigten und ungesättigten Fettsäureester konnten aus einer Lösung mit hoher Konzentration durch die Membran in die Lösung mit geringerer Konzentration diffundieren, solange bis die Konzentrationen auf den beiden Seiten der Membran angeglichen waren. Ein besseres Ergebnis wurde mit der PE-Membran erhalten (Abbildung 43): Hier stieg der Anteil an gesättigten FSME im Dialysat im Vergleich zum Ausgangsanteil von 28,6 Mass.-% auf 37,7 Mass.-% innerhalb von 24 h Dialyse an. Die Werte sind in Tabellen A30 und A31 zu finden. Ähnliche Ergebnisse wie bei der PE-Membran wurden erhalten, wenn eine PP-Membran verwendet wurde. In Abbildung 44 sind die Verteilungen der FSME vor und nach der Dialyse von AFME mit PP-Membran und n-Hexan dargestellt. Es zeigte sich, dass der Anteil an gesättigten FSME ausgehend von 28,6 Mass.-% auf einen Wert von 36,0 Mass.-% im Dialysat innerhalb von 6 h Dialyse anstieg. Die Werte sind in Tabelle A32 zu finden.

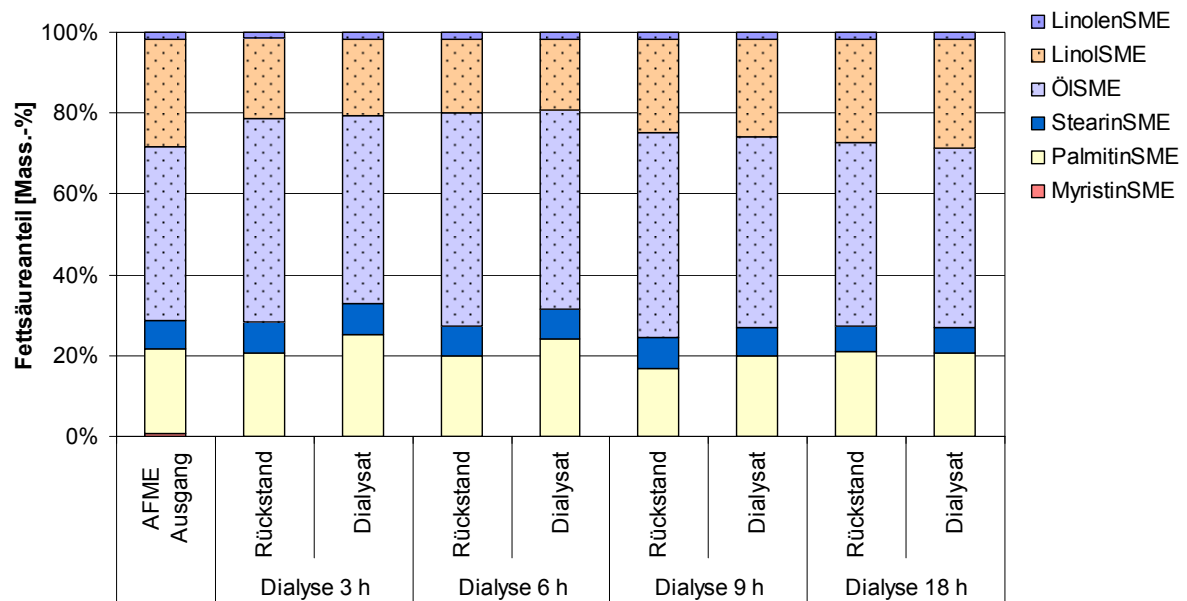


Abbildung 42: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PIP-Membran und n-Hexan

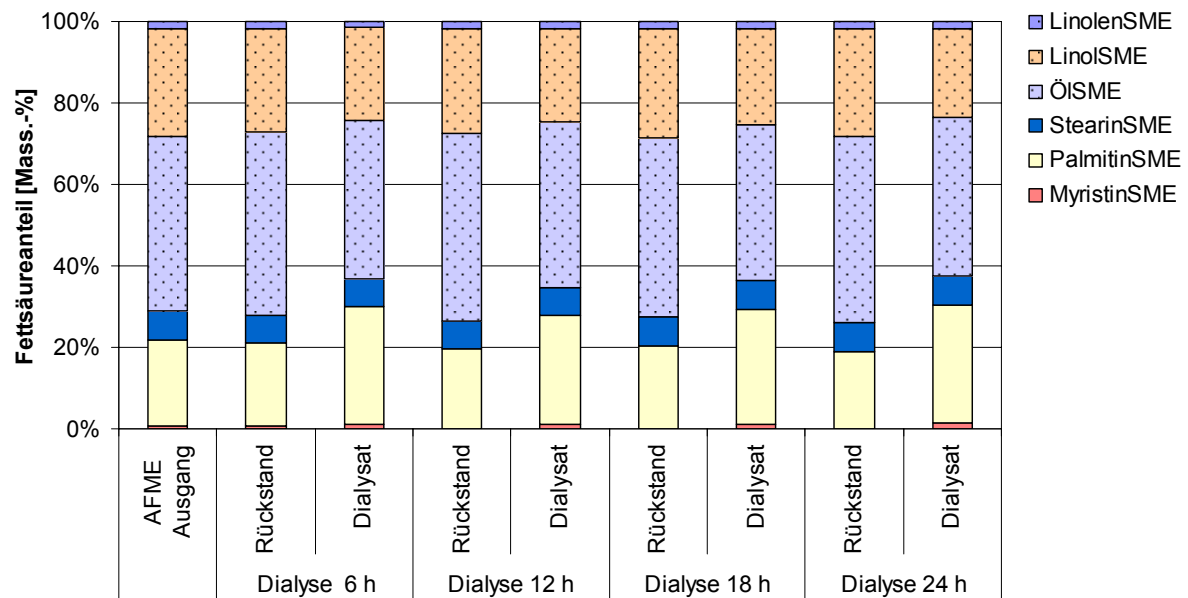


Abbildung 43: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PE-Membran und n-Hexan

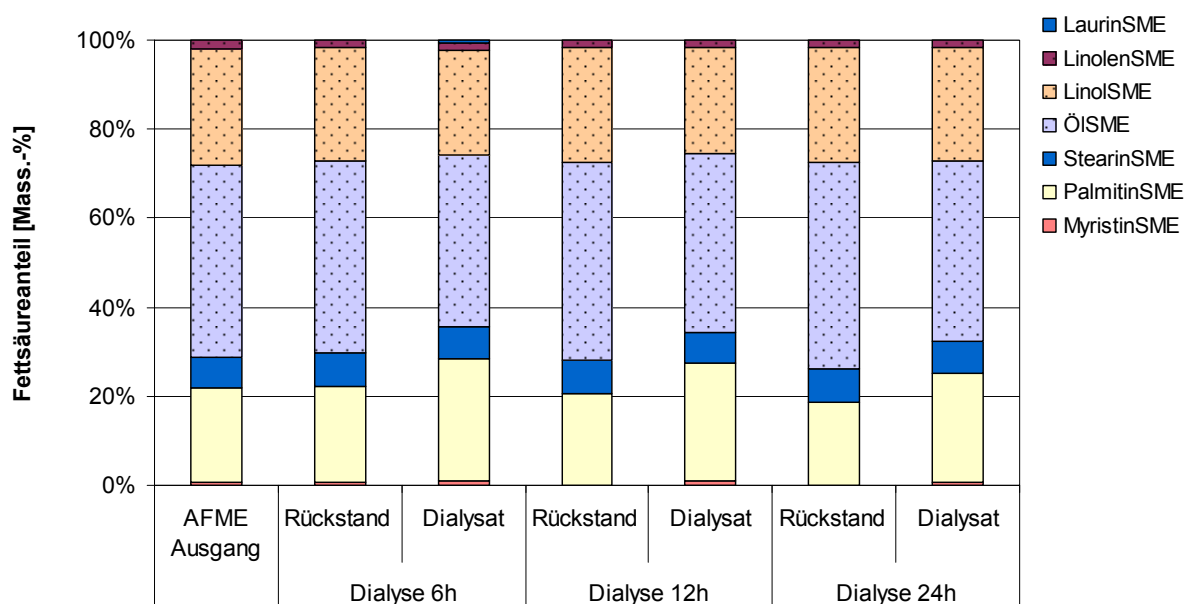


Abbildung 44: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PP-Membran und n-Hexan

Darüber hinaus bieten die Verwendung optimierter Membranen, anderer Lösungsmittel evtl. mit abweichenden Polaritäten und/oder die wiederholte Dialyse einer der Dialysefraktionen weitere Optimierungspotentiale. Die Wirkung der letztgenannten Alternative ist in Abbildung 45 zu sehen: AFME wurde für 24 h mit PE-Membran und n-Hexan dialysiert. Danach wurde die Dialyse zweifach wiederholt, beginnend mit dem letzten Dialysat. Auf diese Weise wurde festgestellt, dass der Anteil an gesättigten FSME ausgehend von 27,7 % im Ausgangsprodukt auf 51,2 % in der dritten Dialysatfraktion anstieg. Die Werte sind in Tabelle A33 zu finden.

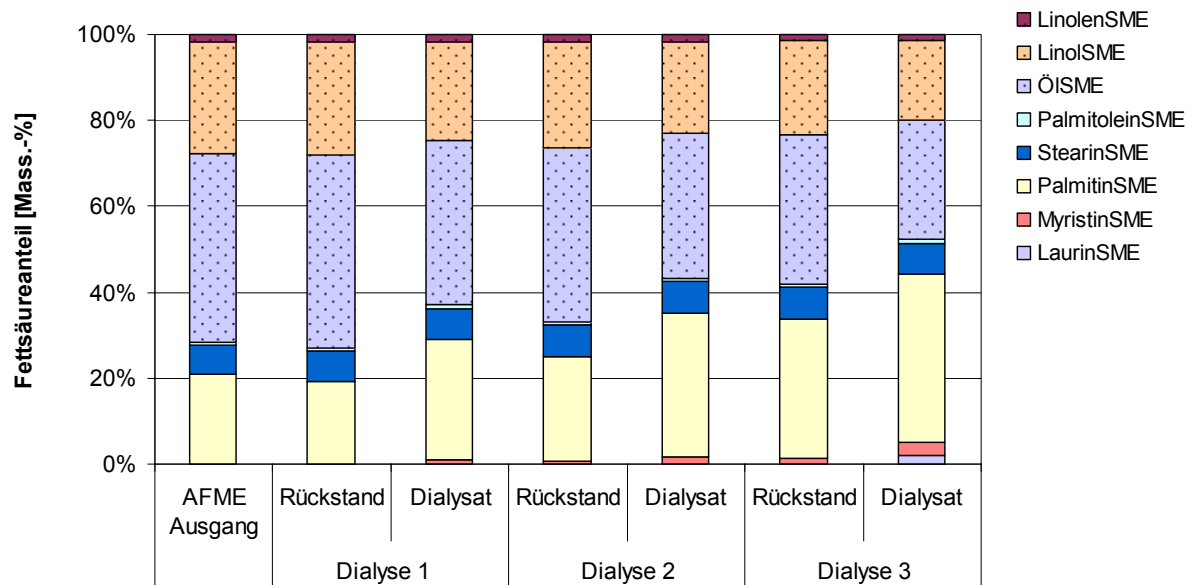


Abbildung 45: Verteilung der gesättigten und ungesättigten FSME im Dialysat und Rückstand vor und nach wiederholter Dialyse des Dialysat für 24 h; jeweils mit PE-Membran und n-Hexan

Es wurden weiterhin n-Hexan, Aceton und verschiedene Mischungsverhältnisse beider Lösungsmitteln in den Dialyseexperimenten eingesetzt, um den Einfluss der Polarität auf die Trennung von gesättigten und ungesättigten FSME zu untersuchen. In den Abbildungen 46-49 sind die Verteilung der FSME vor und nach Dialyse der AFME mit PIP-Membran und verschiedenen Mischungsverhältnissen von n-Hexan und Aceton dargestellt. Tabelle 12 stellt die gesättigte und ungesättigte FSME Anteilen gegenüber.

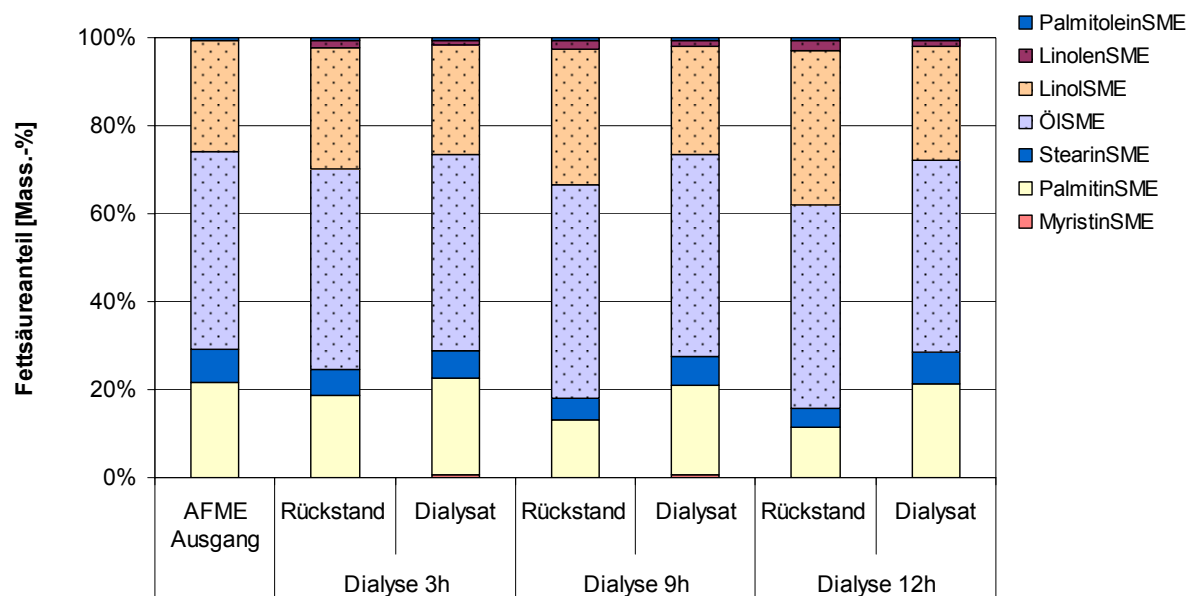


Abbildung 46: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PIP-Membran und Aceton

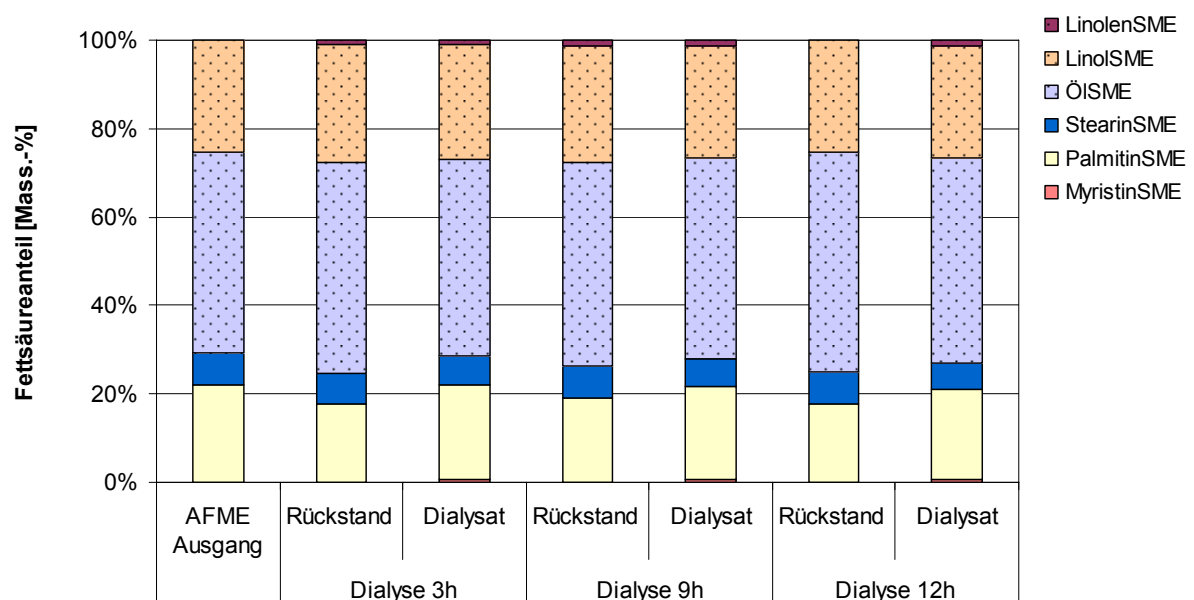


Abbildung 47: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PIP-Membran und n-Hexan : Aceton (2:1)

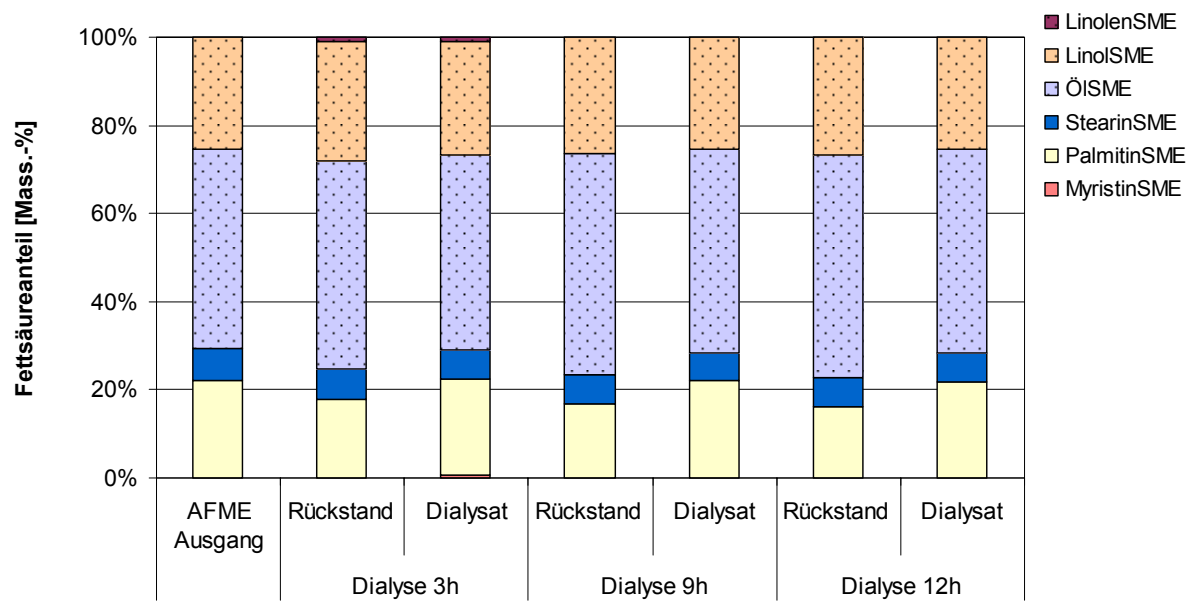


Abbildung 48: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PIP-Membran und n-Hexan : Aceton (1:1)

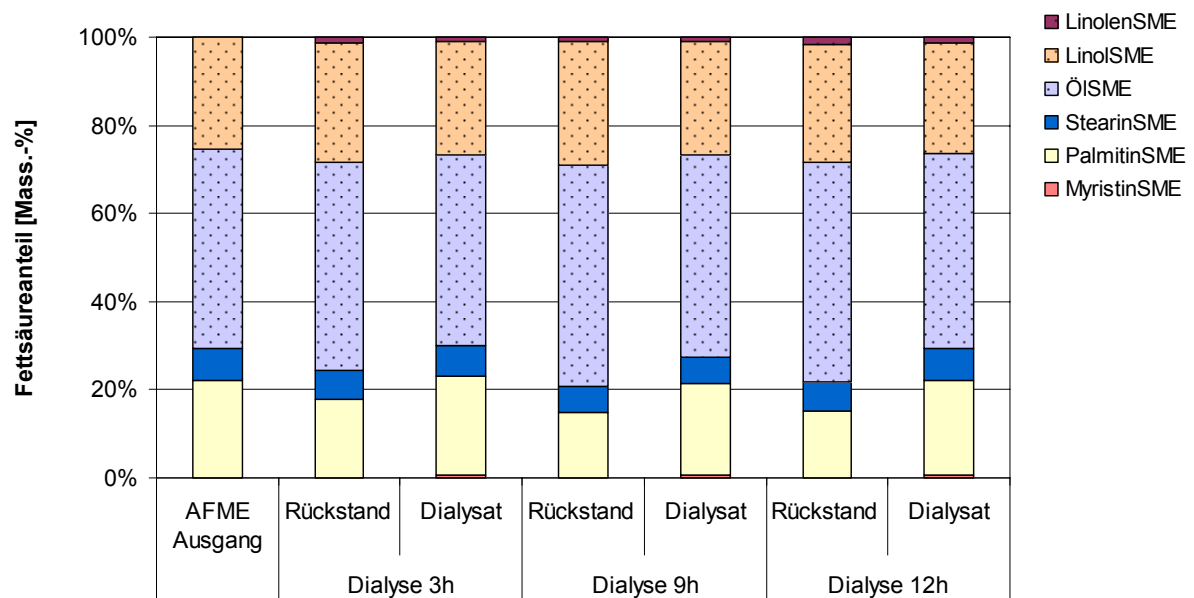


Abbildung 49: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PIP-Membran und n-Hexan : Aceton (1:2)

Tabelle 12: Verteilung der gesättigte und ungesättigte FSME in Dialysat und Rückstand nach 12 h bzw. 18 h Dialyse mit PIP-Membran und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von n-Hexan und Aceton

| gesättigte : ungesättigte FSME (%) | n-Hexan | Aceton | n-Hexan : Aceton | | |
|------------------------------------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| | | | 2 : 1 | 1 : 1 | 1 : 2 |
| Ausgang | 29 : 71 | 29 : 71 | 29 : 71 | 29 : 71 | 29 : 71 |
| Dialysat | 27 : 73 | 29 : 71 | 27 : 73 | 28 : 72 | 29 : 71 |
| Rückstand | 27 : 73 | 16 : 84 | 25 : 75 | 23 : 77 | 22 : 78 |

Wie aus Abbildungen 46-49 und Tabelle 12 zu erkennen ist, stieg der Anteil an gesättigten FSME im Dialysat nach verschiedenen Dialysezeiten nicht an. Dagegen fiel der Anteil an gesättigten FSME im Rückstand ab. Dieser Anteil fiel ausgehend von 29 Mass.-% im Ausgangsprodukt auf einen Wert von 16 Mass.-% im Rückstand nach 12 h Dialyse mit PIP-Membran und Aceton ab. Allerdings wurde diese Abnahme in geringerem Umfang (Maximum 7 %) erhalten, wenn verschiedene Verhältnisse von n-Hexan mit Aceton (2:1, 1:1 und 1:2) verwendet werden. Im Fall von PIP-Membran und n-Hexan wurde der Unterschied zwischen den gesättigten und ungesättigten FSME Anteilen in Dialysat und Rückstand in der laufenden Dialyse innerhalb von 18 h ausgeglichen (vgl. auch Abschnitt 7.9.3). Die Werte sind in Tabellen A34-A37 zu finden.

Die Verteilung der FSME vor und nach Dialyse der AFME mit PE-Membran und verschiedenen Mischungsverhältnissen von n-Hexan und Aceton ist in Abbildungen 50-53 dargestellt. Tabelle 13 stellt die gesättigte und ungesättigte FSME Anteile gegenüber.

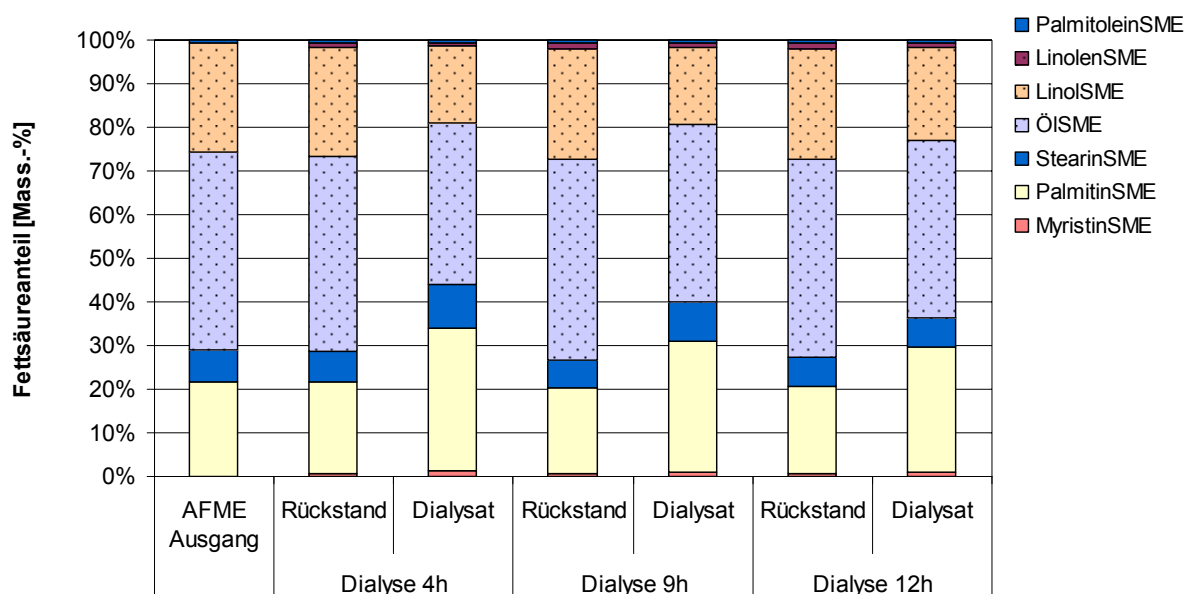


Abbildung 50: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PE-Membran und Aceton

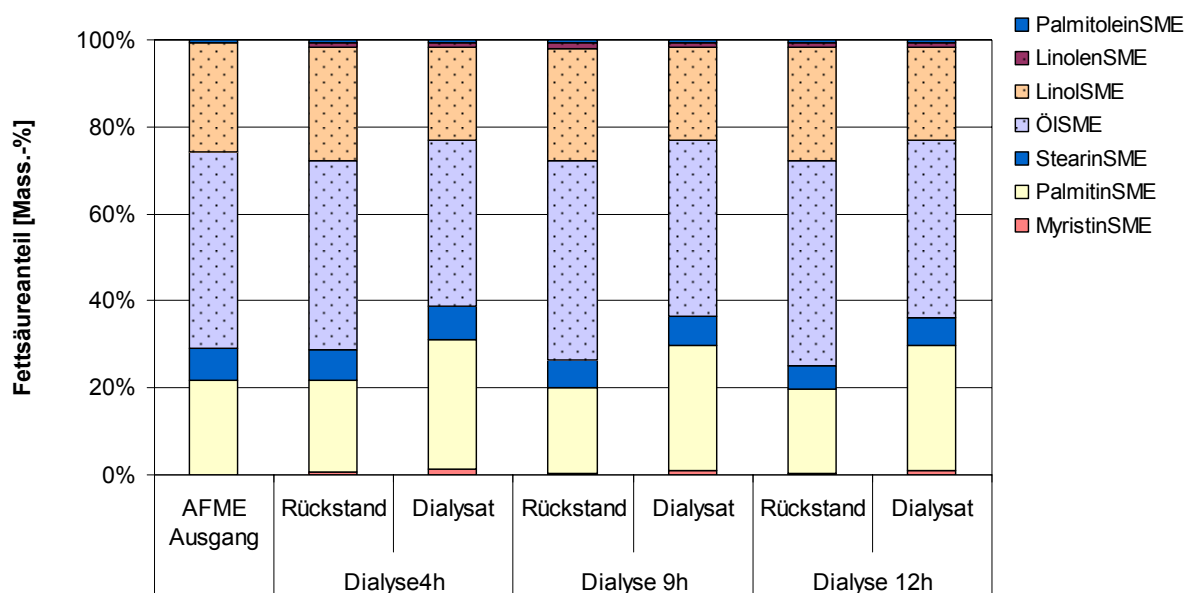


Abbildung 51: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PE-Membran und n-Hexan : Aceton (2:1)

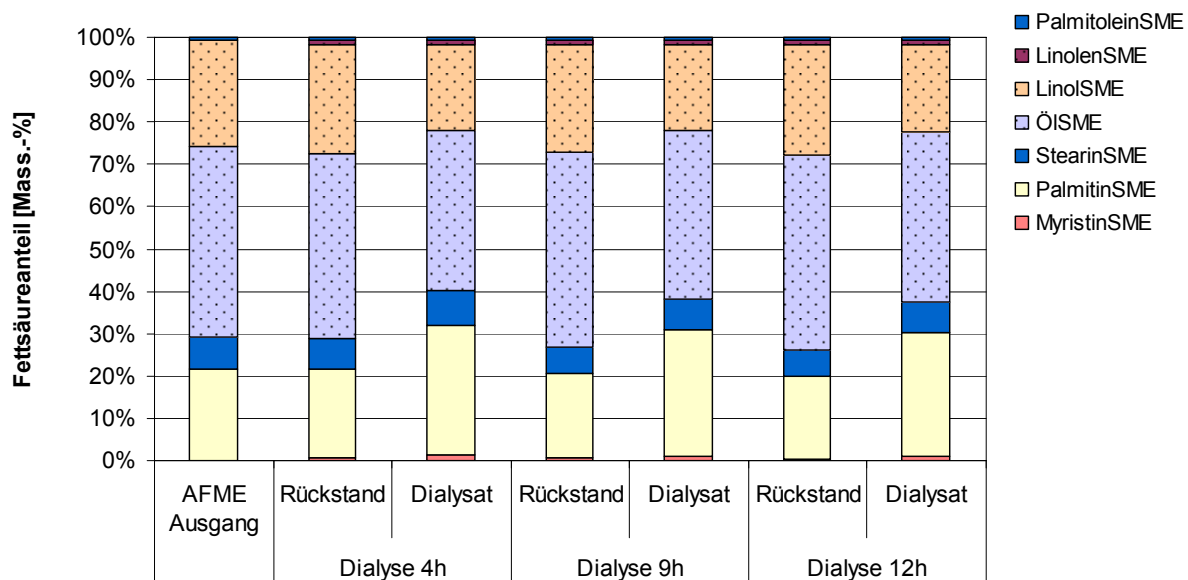


Abbildung 52: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PE-Membran und n-Hexan : Aceton (1:1)

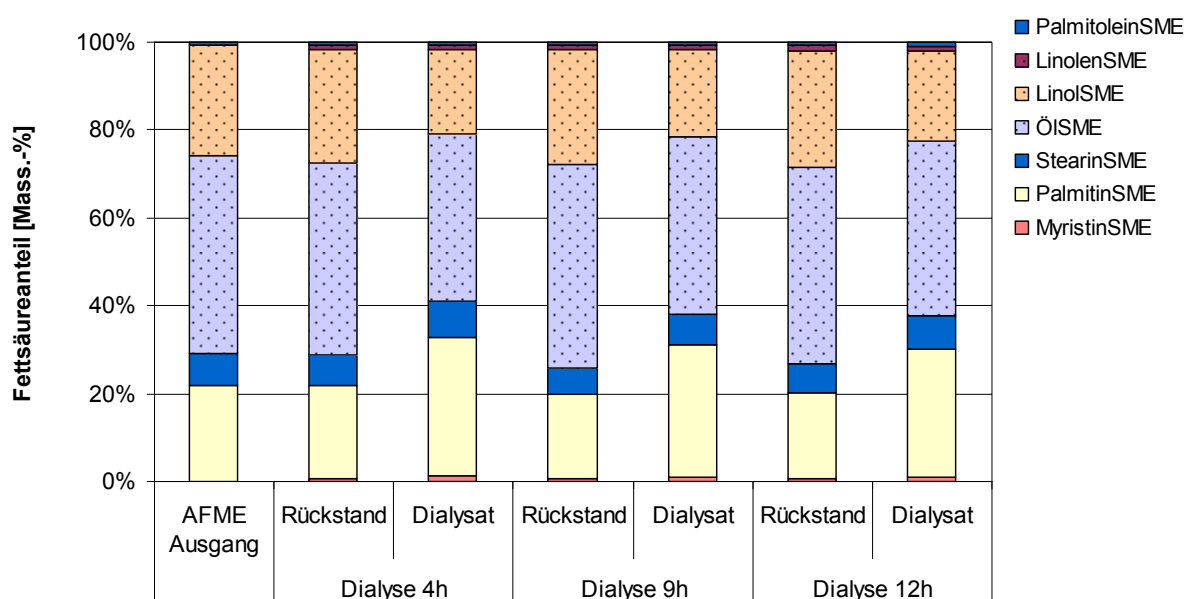


Abbildung 53: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PE-Membran und n-Hexan : Aceton (1:2)

Tabelle 13: Verteilung der gesättigte und ungesättigte FSME in Dialysat und Rückstand nach 4 h Dialyse mit PE-Membran und verschiedene Mischungsverhältnissen von n-Hexan und Aceton

| gesättigte : ungesättigte FSME (%) | n-Hexan | Aceton | n-Hexan : Aceton | | |
|------------------------------------|---------|---------|------------------|---------|---------|
| | | | 2 : 1 | 1 : 1 | 1 : 2 |
| Ausgang | 29 : 71 | 29 : 71 | 29 : 71 | 29 : 71 | 29 : 71 |
| Dialysat | 37 : 63 | 44 : 56 | 39 : 61 | 40 : 60 | 41 : 59 |
| Rückstand | 28 : 72 | 29 : 71 | 29 : 71 | 29 : 71 | 29 : 71 |

Wie aus den Abbildungen 50-53 zu erkennen ist, stieg der Anteil an gesättigten FSME nach 4 h Dialyse an und fiel nach 9 h und 12 h wieder ab. Tabelle 13 zeigt, dass der Anteil an gesättigten FSME ausgehend von 29 Mass.-% im Ausgangsprodukt im Fall von n-Hexan auf einen Wert von 37 Mass.-% im Dialysat nach 4 h Dialyse anstieg. Allerdings konnte der gesättigte FSME Anteil bis zu einem Maximalwert von 41 Mass.-% gesteigert werden, wenn verschiedene Mischungsverhältnisse von n-Hexan mit Aceton (2:1, 1:1 und 1:2) verwendet wurden. Bestes Ergebnis erbrachte die Dialyse mit Aceton. So stieg der Anteil an gesättigten FSME ausgehend von 29 Mass.-% im Ausgangsprodukt auf einen Wert von 44 Mass.-% im Dialysat an. Die Werte sind in Tabellen A38-A41 zu finden.

Interessante Effekte in Bezug auf die Trennung von gesättigten und ungesättigten Fettsäureestern und auch die Trennung der FFA aus den Esterölen wurden im Verlauf dieser Machbarkeitsstudie über die Verwendung von Membrantechnik für die Produktion von technischen Esterölen ermittelt. Diese Effekte sind noch weit von einer industriellen Anwendung entfernt. Die Flussraten durch die Membranen müssen verbessert werden. Allerdings scheint im Allgemeinen das Membranverfahren anwendbar für die Herstellung vom speziellen maßgeschneiderten technischen Esteröle zu sein.

7.10 Winterisierungs- und Membrantrennverfahren im Vergleich

Aus den Ergebnissen der Experimente zu Winterisierungs- und Membrantrennverfahren lässt sich folgender Vergleich ableiten: Bei der Winterisierung konnte im Vergleich zur Membrantrenntechnik eine höhere Anreicherung von gesättigten FSME erzielt werden. So konnte bei Winterisierung von AFME eine Erhöhung des Anteils an gesättigten FSME auf 60,9 Mass.-% erreicht werden, während bei der Membrantrenntechnik nur ein Anstieg auf 51,2 Mass.-% nach zweifach wiederholter Dialyse erreicht wurde. Mit der Membrantrenntechnik hingegen besteht zusätzlich die Möglichkeit, in den Esterölen enthaltene Verunreinigungen mit abzutrennen. Es wurde festgestellt, dass sich Verunreinigungen im Dialyserückstand anreichern. Versuche zur Abtrennung von freien Fettsäuren aus FSME zeigten, dass sich auch die freien Fettsäuren in den Rückständen der Membranen anreichern. Die Membrantrenntechnik bietet viele Vorteile gegenüber den Winterisierungsverfahren: gute Reinigungsleistung und niedriger Energieverbrauch. Die Probleme, die bei der Membrantrenntechnik auftreten, könnten durch die Verwendung optimierter Membranen, verschiedener Lösungsmittelgemische und die wiederholte Dialyse einer der Dialysefraktionen überwunden werden. Es könnte auch eine kontinuierliche Fahrweise anstelle des hier angewendeten Batch-Prozesses und Nanofiltration statt Dialyse durchgeführt werden, um die Abtrennung des Lösungsmittels von Permeat einzusparen. Die hier erarbeiteten Ergebnisse deuten insgesamt darauf hin, dass Membrantrennverfahren im Zusammenhang mit Fettsäureester ein größeres Entwicklungspotential besitzen, als die Winterisierungsverfahren.

8 Zusammenfassung

Es wurden für die Untersuchungen Fettsäuremethylester bezogen, die großtechnisch aus Pflanzenöl sowie Tier- und Altspeisefetten hergestellt worden waren und somit ein breites Materialspektrum repräsentierten. Im Labor wurden die experimentellen Voraussetzungen geschaffen, um Winterisierungen und Fraktionstrennungen reproduzierbar durchführen und Ausgangsesteröle wie auch Folgefraktionen analytisch und fettchemisch durch die Bestimmung der Parameter Fettsäuremuster, Jodzahl, Säurezahl, Oxidationsstabilität, Peroxidzahl sowie Elementgehalte charakterisieren zu können. So konnte die Anreicherung der gesättigten Fettsäureester und die daraus folgenden Änderungen der zuvor genannten Parameter verfolgt werden. Der Anteil an gesättigten FSME stieg nach einer Winterisierungsstufe von 49,2 auf 68,2 Mass.-% an. Beim RME, mit einem Anteil ungesättigter FSME von über 90 %, entstanden in dieser Versuchsserie während des Ausfrierens sehr feine Kristalle, die nur mit einer gekühlten Fritte (-14 °C) abfiltriert werden konnten.

Im nächsten Schritt wurden Winterisierungsversuche einschließlich Filtration unter Sauerstoffausschluss (Inertgas Stickstoff) durchgeführt. Allerdings konnten keine Vorteile gegenüber der Kristallisation unter Luft hinsichtlich Trennleistung und Produktschonung festgestellt werden. Eine deutliche Verbesserung der Trennleistung erbrachte das Waschen der durch Filtration abgetrennten Stearinphase mit Methanol und damit das Entfernen von Oleineinschlüssen im Filterkuchen. So konnten nach einmaliger Winterisierung Stearinphasen mit einem Anteil von bis zu 85 % gesättigter FSME gewonnen werden. Die zu Beginn geringen Oxidationsstabilitäten blieben dabei jedoch konstant bzw. nahmen moderat zu (max. +32 %). Die Winterisierung im Labormaßstab wurde für die vorliegenden TFME und AFME damit als optimiert angesehen.

In den Winterisierungsexperimenten unter Luft bzw. Stickstoff wurden keine stofflichen Hinweise auf oxidative Veränderungen der FSME gefunden. Beispielsweise wurden die Gehalte an freien Fettsäuren durch die Trennungsgänge nicht messbar beeinflusst. Elementanalytische Untersuchungen der Ausgangsester erbrachten keine Hinweise auf das Vorhandensein potentieller Redoxkatalysatoren. Experimente zur Neigung der hier untersuchten FSME, Luftsauerstoff zu binden (T: 20, 30 und 40 °C) zeigten, dass deutliche Anzeichen für oxidative Schädigungen erst nach 14 Tagen und erst bei 30 °C und 40 °C messbar waren. Sowohl diese Temperaturen als auch insbesondere diese Zeitdauer sind bei Winterisierungsverfahren nicht relevant. Das heißt, dass FSME sich unter den Bedingungen

der Winterisierung (Temperatur, Zeitdauer, Luftkontakt) als kaum reaktiv erwiesen. In weiteren Experimenten wurden synthetische Luft bzw. Stickstoff durch temperiertes Esteröl (20 °C bzw. 110 °C, 5 h) und anschließend durch Adsorptionsmittel hindurchgeleitet, um flüchtige Oxidations-/Zersetzungsprodukte zu erfassen. Besonders eindeutig wurde für die Testsubstanz Ölsäuremethylester (C18:1) gezeigt, dass auch hier bei 20 °C noch keine Effekte zu beobachten waren.

Antioxidantien trugen sehr wahrscheinlich zu dem Effekt der nachteiligen Veränderung von Oxidationsstabilitäten durch fraktionierende Kristallisation der FSME bei, indem sie sich, wie durch Dotierexperimente gezeigt wurde, bedingt durch ihre Molekülstrukturen, in flüssigen Oleinphasen anreichern und in kristallinen Stearinphasen abreichern. Diese Effekte sollten durch Nachadditivierung, z.B. mit BHT, ausgeglichen werden.

Es wurden auch Dialyseverfahren als Alternative zum Winterisierungsverfahren in einer Machbarkeitsstudie im Labormaßstab untersucht. So konnte die Eignung der Dialyseverfahren zur Aufreinigung und Fraktionierung der FSME verfolgt werden. Die Dialyse besitzt das Potential, die FSME Aufreinigungs- und Veredelungsprobleme in einem Schritt und bei geringem energetischen Aufwand kostengünstig zu lösen. Fettsäuremethylester sind dialysierbar. Sie passieren die hier verwendeten Membranen. Das Reinigungsergebnis war visuell gut mit der PIP-Membran, aber war ausgezeichnet mit der PE-Membran, und führte zu einem Fettsäureester, der in Farbe und Viskosität dem Ausgangsprodukt gleicht. Es ist davon auszugehen, dass Verunreinigungen im Dialyserückstand verblieben. Zur Absicherung des optischen Eindrucks wurde die Elemente Al, Fe, K, S, Na, Mg, P, Zn und Ca in den beiden Dialysefraktionen analysiert. Die Konzentrationen der Elemente waren im Rückstand höher als im Dialysat, was auf eine Aufreinigungsleistung hindeutete. Experimente zur Abtrennung freier Fettsäuren aus FSME zeigten, dass freie Fettsäuren in den Rückständen bei den PIP und PE unpolaren Membranen angereichert wurden. Beste Ergebnisse wurden mit einer PE-Membran erzielt, was zur Verringerung der Säurezahl auf 11 % des Ausgangswertes führte. Dieser Effekt war besonders deutlich beim Zusatz von Ethanolamin erkennbar (Verringerung der Säurezahl auf 6 %). Die Trennung der FFA war im Fall der PIP-Membran gering (Verringerung der Säurezahl auf 92 %). Allerdings konnte die Trennung von FFA hier durch die Zugabe von Ethanolamin deutlich verbessert werden (Verringerung der Säurezahl auf 16 %). Bei der RC polaren Membran konnte dies nicht festgestellt werden. Außerdem wurde die Kapazität der Dialyse überprüft, gesättigte von ungesättigten FSME abzutrennen. Gute Ergebnisse wurden mit der PE-Membran erhalten. Der Anteil an gesättigten FSME konnte im Dialysat ausgehend von 29,1 % auf 44,2 % nach Dialyse mit PE-Membran und Aceton gesteigert werden. Eine gute Trennung erbrachte die

wiederholte Dialyse in drei Stufen jeweils 24 h pro Schritt mit PE-Membran und n-Hexan. So konnte der Anteil an gesättigten FSME ausgehend von 27,7 % auf einen Wert von 51,2 % gesteigert werden.

Bei der Winterisierung konnte im Vergleich zur Membrantrenntechnik eine höhere Anreicherung von gesättigten FSME erzielt werden. Mit der Membrantrenntechnik hingegen besteht zusätzlich die Möglichkeit, in den Esterölen enthaltene Verunreinigungen mit abzutrennen. Die Membrantrenntechnik bietet viele Vorteile gegenüber den Winterisierungsverfahren: gute Reinigungsleistung und niedriger Energieverbrauch. Die hier erarbeiteten Ergebnisse deuten insgesamt darauf hin, dass Membrantrennverfahren im Zusammenhang mit Fettsäureester ein größeres Entwicklungspotential besitzen, als die Winterisierungsverfahren.

9 Summary

Fractional crystallisation of fatty acid methyl esters (FAME) produced from vegetable oil and waste cooking oil or animal fats was performed in a laboratory-scale facility. FAME were winterized in three steps under air and also under nitrogen as inert gas. The raw esters and the “winterization” products were analyzed by determining the FAME pattern, iodine, and peroxide numbers as well as oxidation stabilities and element concentrations. The share of saturated FAME was raised from 49 wt-% up to 68 wt-% after the first winterization step of animal fat methyl ester. Nevertheless, in the following separation steps hardly no alterations could be observed. Regarding separation efficiency, no advantage could be determined by performing winterization and filtration under nitrogen. Iodine and peroxide numbers of the winterization products indicated that no additional oxidative damage took place during processing. Similar results were obtained for the winterization experiments under nitrogen. In order to improve the fractionation, the stearin phase was washed with methanol during filtration. The aim was to remove the remainders of liquid unsaturated FAME from the crystallized saturated ones. By this measure, the enrichment of saturated FAME in one step was raised up to a technically sufficient rate of 85 wt-%. By repeated winterization of animal fat methyl ester and washing the stearin phase with methanol the results were reproduced. No significant improvement of oxidation stability after washing the stearin phase with methanol was observed, although the contents of saturated FAME were well enriched. The oxidative stability was not significantly improved during repeated winterization of the stearin phase and also after washing the stearin phase with methanol although contents of saturated FAME raised up. In order to follow this paradoxen, the behaviour of antioxidants were investigated in olein and in stearin phase. Therefore, samples of FSME were spiked with the antioxidants BHT or tocopherol, then winterized in more than one step. BHT and tocopherol were enriched in the olein phase, especially during repeated winterization of the stearin phase. This is likely due to their molecular geometry, not fitting into the crystal structure of the parallel arranged saturated FAME. For technical use, the lack of antioxidants should be compensated by the addition of e.g. BHT or a combination of different active agents. An absorption of oxygen by FAME at different temperatures was measurable. Minor oxidative damage of FAME was detectable at a temperature of 20 °C during experiments. Oxidative deterioration was noticed at least after 14-days air exposure at 30 and 40 °C. The intention of element analyse was, to identify elements in relevant concentrations which might have an influence on FAME reactions, for example as redox catalysts. Nevertheless, all considered elements were found to be below relevant concentrations and below limits of determination between 5 and 40 mg/kg. Oleic acid methyl ester was used as model substance for the

investigations of volatile decomposition products. As expected, aldehydes and ketones were formed after heating the oleic acid methyl ester at 110 °C under the effect of air. For the investigation of the winterization process the most important result was, that no indication of an oxidative damage of the fatty acid methyl ester was obtained at ambient temperature.

A dialysis procedure was investigated in a feasibility study in laboratory scale as an alternative to winterization procedure. It was found that dialysis has the ability to clean up and fractionate FSME. The clean-up result was quite good with the rubber membrane but it was excellent with PE-HD, resulting in a fatty acid ester appearing just like the original one in colour and viscosity. It was assumed that various contaminations remained in the dialysis residue. The elements in dialysate and residue of the clean up experiment of FAME were analyzed. Higher concentrations of the elements (Al, Fe, K, S, Na, Mg, P, Zn und Ca) were found in the residue. Results of the removal of free fatty acids from FSME showed that FFA could be separated to a large extent, when applying non-polar dialysis conditions without and with the addition of ethanolamine. Best results were obtained with a PE-HD membrane, reducing the Acid No. to 11 %. An addition of ethanolamine did yield in an even better results (reduction of Acid No. to 6 %). In case of the rubber membrane PIP, the separation effect was small without ethanolamine (reduction of Acid No. to 92 %), but it could be distinctly improved by the addition of ethanolamine (reduction of Acid No. to 16 %). Dialysis experiments under polar conditions with an RC membrane and acetone as solvent failed positive effects on the separation of FFA, regardless of the addition of ethanolamine. The ability of dialysis to separate saturated from unsaturated FAME was studied. Good results were obtained with the PE membrane. The share of saturated FAME increased from 29.1 to 44.2 wt-% in dialysate after dialysis with PE membrane and acetone. A better separation was obtained after repeated dialysis of FAME in three steps with PE membrane and n-hexane. For example, the share of saturated FAME rose from 27.7 wt-% to a value of 51.2 wt-%.

Higher enrichment of saturated FAME was achieved by winterization process compared to the membrane separation process. However, the membrane separation process is capable of separating impurities in the Ester oil. The membrane separation process offers many advantages over the winterization process: good cleaning performance and low energy consumption. Based on the obtained results, the membrane separation process gave more promising results compared to the winterization process.

10 Literaturverzeichnis

Akoh C.C., Min D.B. (2002): Food Lipids, Chemistry, Nutrition, and Biotechnology. Second Edition, Marcel Dekker Inc., New York

Bahadir M. (2000): Springer-Umweltlexikon. Berlin: Springer

Bahadir M., Bock R., Dettmer T., Falk O., Hesselbach J., Jopke P., Matthies B., Meyer-Pittroff R., Schmidt-Nädler C., Wichmann H. (2004): Chemisch-analytische Charakterisierung technischen tierischen Fettes aus einer Tierkörperbeseitigungsanstalt. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 16, 19-28

Baker R.W. (2004): Membrane Technology and applications. Second edition, John Wiley & Sons Ltd, England

Bartz W., Bartl P., Christakudis D., Gegner E., Hamblin P.C., Holinski R. (1994): Additive für Schmierstoffe. Kontakt & Studium, Band 433, Renningen-Malmsheim: Expert-Verlag

Bartz W.J. (2001): Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Eine Übersicht. In: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Teil I: Grundlagen. Technische Akademie Esslingen, 13. – 16. Februar, S. 4 – 70

Bauman W., Herberg-Leidtke B., (1996): Chemikalien in der Metallbearbeitung - Daten und Fakten zum Umweltschutz. Berlin, Heidelberg: Springer

Belafi-Bako K., Kovacs F., Gubicza L., Hancsok J. (2002): Enzymatic biodiesel production from sunflower oil by *Candida antarctica* lipase in a solvent-free system. Biocatalysis and Biotransformation 20, 437-439

Belitz H.-D., Grosch W. (1985): Handbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo; 2. Auflage

Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. (2001): Handbuch der Lebensmittelchemie. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo; 5. Auflage

Bernem C.V., Lübke T., Höppner T. (1997): Öl im Meer - Katastrophen und langfristige Belastungen, ISBN 3-534-12135-X

Berufsgenossenschaft der keramischen und Glas-Industrie (BGKG) (2005): Sicherer Umgang mit Kühlschmierstoffen in der keramischen und Glas-Industrie. Info-Blatt Nr. 4

Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz (BGIA): Messung von Gefahrstoffen. Loseblattsammlung, Erich Schmidt Verlag; BGIA-Arbeitsmappe, 34.Lfg IV/05, Ketone 7708, S.1-8

Bhosle B.M., Subramanian R. (2005): New approaches in deacidification of edible oils – a review. Journal of Food Engineering 69, 481-494

Bhosle B.M., Subramanian R., Ebert K. (2005): Deacidification of model vegetable oils using polymeric membranes. European Journal of Lipid Science and Technology 107, 746-753

Bock R., Bahadir M., Dichtl N., Geßner W.D., Hoffmeister H.W., Kayser R. (1996): Umwelt- und arbeitsverträgliche Kühlschmierstoffe für die spanende Bearbeitung von Metallen mit geometrisch unbestimmter Schneide. Schriftenreihe des IWF, Vulkan Verlag

Bockisch M. (1993): Nahrungsfette und Öle. In: Handbuch für Lebensmitteltechnologie; Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart

Bolland J.L. und Gee G. (1946): Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. Trans. Faraday Soc. 42, 236 und 244

Bongart F. (2001): Schmierstoffe von heute und morgen – Antworten der Oleochemie. In: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Teil I: Grundlagen. Technische Akademie Esslingen, 13. – 16. Februar, S. 152 – 178

Brenneis R., Baeck B., Kley G. (2004): Alcoholysis of waste fats with 2-ethyl-1-hexanol using Candida Antarctica lipase A in large-scale tests. European Journal of Lipid Science and Technology 106, 809-814

Brenneis R., Köcher P., Kley G., Baeck B., Schwilling T. (2002): Untersuchungen zur Herstellung von biologisch abbaubaren Verlustschmierstoffen aus Altfetten. Müll und Abfall 5, 244 – 249

Brenneis R., Wichmann H., Sprenger R., Eickhoff A., Bock R., Dettmer T., Baeck B., Reger C., Bahadir M. (2006): Nativ-basierte Grundöle für die Produktion von Kühlschmierstoffen – Stand der Entwicklung und Defizite. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 18, 95-101

Cao P., Dube' M.A., Tremblay A.Y. (2008): Methanol recycling in the production of biodiesel in a membrane reactor. Fuel 87, 825-833

Dettmer T. (2006): Nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe. Dissertation, TU Braunschweig

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. (DGF) (2007): Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen; C-V 2 (81): Bestimmung der Säurezahl, Loseblattsammlung, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. (DGF) (2007): Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen; C-V 11a (53): Bestimmung der Jodzahl nach Hanus, Loseblattsammlung, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V. (DGF) (2007): Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen; C-VI 6a (98): Bestimmung der Peroxidzahl (Methode nach Wheeler), Loseblattsammlung, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1991): DIN 51 385 Schmierstoffe – Kühlschmierstoffe – Begriffe, Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (1995): DIN EN ISO 5508 Tierische und pflanzliche Fette und Öle; Gaschromatographische Untersuchung der Methylester von Fettsäuren, Beuth Verlag GmbH, Berlin

DIN Deutsches Institut für Normung e.V. (2003): DIN EN 14112 Fettsäure-Methylester, Bestimmung der Oxidationsstabilität, Beuth Verlag GmbH, Berlin

Dittmar T. (2004): Verbesserung der Oxidationsstabilität von Fettsäuremethylester mit Antioxidantien – Grenzen des Rancimat-Tests. Chemie – Ingenieur – Technik: Verfahrenstechnik, technische Chemie, Apparatewesen, Biotechnologie; Weinheim: Wiley-Verlag, ISSN 0009-286X; 76, 1167-1169

Dittmar T., Ondruschka B., Haupt J., Lauterbach M. (2004): Ermittlung des Einflusses von Fettrohstoff und Prozesstechnologie auf die Oxidationsstabilität von Fettsäuremethylestern. Chemie – Ingenieur – Technik 76, 1170-1179

Dittmar T., Ondruschka B., Pham Thanh Ha, Lauterbach M., Haupt J. (2002): Verbesserung der Oxidationsstabilität von Biodiesel. DGMK-Veranstaltung „Energetische Nutzung von Biomassen: Velen V“, Velen, April, Tagungsbericht, ISBN: 3-931850-91-9

Dube M.A., Tremblay A.Y., Liu J. (2007): Biodiesel production using a membrane reactor. Bioresource Technology 98, 639-647

Dunn R.O., Shockley M.W., Bagby M.O. (1996): Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters. The Journal of the American Oil Chemists Society 73, 1719-1728

Ebert K., Koll J., Dijkstra M.F.J., Eggers M., (2006): Fundamental studies on the performance of a hydrophobic solvent stable membrane in non-aqueous solutions. Journal of Membrane Science 285, 75-80

Falk O. (2004): Entwicklung von oxidationsstabilen Schmierstoff-Grundölen auf Basis von Monoalkylestern aus Altspeise- und Tierfetten. Dissertation, TU München

Falk O., Sutor G., Wiegand S. (2001): Studie : Altspeisefette: Aufkommen und Verwertung. Institute für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, TU München-Weihenstephan

Falk O., Wichmann H., Jopke P., Schmidt-Nädler C., Matthies B., Bahadir M., Meyer-Pittroff R. (2004): Verbleib von Spurenschadstoffen bei der Methylesterherstellung aus Altspeisefett im Technikumsmaßstab. UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox. 16, 255-261

Frankel E.N., (1998): Lipid Oxidation. The Oily Press, Dundee Scotland

Franzke C. (1996): Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 3. Auflage. Behr's Verlag, Hamburg

Gonzalez Gomez M.E., Howard-Hildige R., Leahy J.J., Rice B. (2001): Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. Fuel 81, 33-39

Gunstone F.D., Harwood J.L., Padley F.B. (1995): The Lipid Handbook. Chapman & Hall, London, ISBN: 0-412-43320-6

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG) (1996): Kühlschmierstoffe. BIA-Report 7/96, Selbstverlag

Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG) (2006): Absaugen und Abscheiden von Kühlschmierstoffemissionen. BIA-Report 9/2006, Selbstverlag

He H.Y., Guo X., Zhu S.L. (2006): Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. The Journal of the American Oil Chemists Society 83, 457-460

Hessischen Ministerium für Umwelt, Energie, Jugend, Familie und Gesundheit finanzierte Beratungsprogramm (BIVA) (1998): Inhaltsstoffe wassergemischter Kühlschmierstoffe. Broschüre, 01.11.1998

Hoffmann G. (1989): The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products. Academic Press, London

Huckins J.N., Tubergen M.W., Lebo J.A., Gale R.W., Schwartz T.R. (1990): Polymeric film dialysis in organic solvent media for cleanup of organic contaminants. Journal - Association of Official Analytical Chemists 73, 290-293

Käb H. (2001): Marktanalyse. Industrielle Einsatzmöglichkeiten von High Oleic Pflanzenölen. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.v. (Gülzower Fachgespräche, 19)

Kempe J. (1983): Zur Abtrennung polymerer Schmierölwerkstoffe durch Dialyse. Schmierungstechnik 14, 181-182

Kersting R., van der Pütten N. (1996): Entsorgung von Altfetten in Hessen: Situation, Handlungsbedarf. Hessische Landesanstalt für Umwelt. Heft 222, Wiesbaden

Kleber M. (2000): Kühlschmierstoffe: Analytisch-chemische Charakterisierung und Untersuchungen zur mutagenen Wirkung. Dissertation, Universität Dortmund

Koike S., Subramanian R., Nabetani H., Nakajima M. (2002): Separation of oil constituents in organic solvents using polymeric membranes. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 937-942

Lakshminarayanan P.R., Cheryan M., Nandkishore R. (1996): Solvent recovery and partial deacidification of vegetable oils by membrane technology. *Fett. Lipid* 98, 10-14

Lander V., Boos H. (1994): Bestimmung von Vitamin A und E in kosmetischen Mitteln. *SÖFW-Journal* 120, 44-49

Lee I., Johnson A., Hammond E.G. (1996): Reducing the Crystallization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate. *The Journal of the American Oil Chemists Society* 73, 631-636

Liedtke S. (2000): Schleifschlammmentölung und Qualitätskontrolle der zurückgewonnenen Kühlschmierstoffe. Dissertation, TU Braunschweig

Liedtke S., Wichmann H., Bahadir M. (1998): Analytical examinations of recycled lubricating oils. In: *Proceed. 1st Intern. Workshop "Environmental Quality and Environmental Engineering in Middle East Region"* (Ed.: M. Bahadir, Y. Burdurlu), October 5-7, Konya/TR, p. 301-304, ISBN 9754481393

Liedtke S., Wichmann H., Bahadir M. (2000): Umweltverträgliche Produktion durch Schleifschlammmentölung. In: *Jahrbuch Schleifen, Honen, Läppen und Polieren* (Ed.: H. K. Tönshoff, E. Westkämper), 59. Jg., Vulkan Verlag, Essen, S. 112-132

McNeill G.P.; Shimizu S.; Yamane T. (1991): High-yield enzymatic glycerolysis of fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 68, 1-5

Mittelbach M., Gangl S. (2001): Long Storage Stability of Biodiesel made from Rapeseed and Used Frying Oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* 78, 573-577

Mühl C., Ritterbusch J., Bahadir M. (1996 a): Chemie und Analytik umweltverträglicher nicht-wassermischbarer Kühlschmierstoffe. In: Tribology – Solving Friction and Wear Problems (Ed.: W. J. Bartz), 10th Intern. Colloq. Tribology, 9.-11.Januar, Esslingen-Ostfildern, Supplement 153-161

Mühl C., Ritterbusch J., Lorenz W., Bahadir M. (1996 b): Umweltverträgliche Kühlschmierstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen für die Metallzerspanung– Untersuchungen zur Chemie und Analytik. In: Jahrbuch Schleifen, Honen, Läppen und Polieren (Ed.: H. K. Tönshoff, E. Westkämper), 58. Jg., Vulkan Verlag, Essen, S. 100-111

Mühl C., Ritterbusch J., Lorenz W., Bahadir M., Zacharias B., Dichtl N., Kayser R. (1996 c): Einsatz von umweltverträglichen nichtwassermischbaren Kühlschmierstoffen. Tribologie und Schmierungstechnik 43, 109-112

Mulder M. (1996): Basic Principles of Membrane Technology. Second edition, Kluwer Academic, Dordrecht

Parmentier M. (2000): Fractionation of fats – a dossier. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 102, 233 – 248

Pfeiffer W., Breuer D., Blome H., Deininger C., Hahn J.U., Kleine H., Nies E., Pflaumbaum W., Stockmann R., Willer G., Sonnenschein G. (1996): BIA – Report Kühlschmierstoffe. Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Verbandsschrift

Posorske L.H. (1984): Industrial-scale application of enzymes to the fats and oil industry. Journal of the American Oil Chemists' Society 61, 1758

Posorske L.H., Miller C.A.; Hansen T.T., Glenvig B.L. (1988): Process considerations of continuous fat modification with an immobilized lipase. Journal of the American Oil Chemists' Society 65, 922

Raman L.P., Rajagopalan N., Cheryan M. (1994): Membrane technology (in vegetable oil processing). Oil and Fats International 10, 28-38

Ribeiro A.P.B, de Moura J.M.L.N., Goncalves L.A.G., Petrus J.C.C., Viotto L.A (2006): Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes. Journal of Membrane Science 282, 328-336

Sahlabji T., Wichmann H., Dieckmann H., Jopke P., Bahadir M. (2007): Chemical aspects of fractional crystallization of fatty acid methyl esters produced from waste fats. *CLEAN* 35, 323-328

Sammet K. (2004): Beurteilung des antioxidativen Potentials von diätetisch zugeführtem α -Tocopherol in nitritreduzierter Rohwurst. Dissertation, Tierärztliche Hochschule Hannover

Schmitz R. P. H., Eisenträger A., Lindvogt T., Möller M., Dott W. (1998): Gebrauchsbedingte Beeinträchtigung der Umweltverträglichkeit von Schmierfluiden auf der Basis synthetischer Ester. *Tribologie + Schmierungstechnik* 45, 10-13

Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.-M. (1998): Transesterification of vegetable oils. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 9 (1), 199-210

Süß A. A. (1999): Wiederverwertung von gebrauchten Speiseölen/-fetten im energetisch technischen Bereich. *VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 15* Nr. 219

Tarleton E.S., Robinson J.P., Millington C.R., Nijmeijer A. (2005): Non-aqueous nanofiltration: solute rejection in low-polarity binary systems. *J. Mem. Sci.* 252, 123-131

Tarleton E.S., Robinson J.P., Millington C.R., Nijmeijer A. (2005): Non-aqueous nanofiltration: solute rejection in low-polarity binary systems. *J. Mem. Sci.* 252, 123-131

Toh Y.H.S., Loh X.X., Li K., Bismarck A., Livingston A.G. (2007): In search of a standard method for the characterisation of organic solvent nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 291, 120-125

Tsuru T. (2000): Permeation of Liquids through Inorganic Nanofiltration Membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* 228, 292-296

Tsuru T., Kondo H., Yoshioka T., Asaeda M. (2004): Permeation of nonaqueous solution through organic/inorganic hybrid nanoporous membranes. *American Institute of Chemical Engineers* 50, 1080-1087

Vetter J. (2001): Synthetische und nachwachsende Grundölkompontenten für umweltverträgliche Schmierstoffe. In: Biologisch schnell abbaubare Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten – Teil I: Grundlagen. Technische Akademie Esslingen, 13. – 16. Februar, 226 – 282.

William R. et al (1946): Method of Separating Chlorophyll from Vitamins and other Fat Soluble Materials. United States Patent, 2,408,625

Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg (WBW) (2007): Kühlschmierstoffe für die spanende und umformende Metallbearbeitung. <http://www.umweltschutz-bw.de> - 04.06.2008

Wisker E., Bergmann H., Schmelzer C., Treutter D., Rimbach G. (2006): Grundlagen der Lebensmittellehre. B. Behr's Verlag, Hamburg; 1. Auflage

Yeomans V. (2002): Einfluss von Antioxidantien auf die Oxidation von Low Density Lipoproteinen (LDL). Dissertation, TU München

Zwijnenberg H.J., Krosse A.M., Ebert K., Peinemann K.V., Cuperus F.P. (1999): Acetone-stable nanofiltration membranes in deacidifying vegetable oil. Journal of the American Oil Chemists' Society 76, 83-87

11 Anhang

Tabelle A1: Fettsäuremuster der Ausgangsprodukte (frisch geliefert)

| Ester | Kette | [%] TFME ohne BHT Ausgang | [%] TFME mit BHT Ausgang | [%] AFME Ausgang | [%] RME Ausgang |
|----------------------------|-------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------|
| LaurinSME | 12:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| MyristinSME | 14:0 | 4,4 | 2,1 | 1,0 | < 0,5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 34,1 | 29,6 | 25,5 | 5,4 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0,5 | 0,6 | < 0,5 | < 0,5 |
| StearinSME | 18:0 | 19,3 | 16,7 | 7,7 | 1,8 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ gesättigte FSME | | 57,8 | 49,0 | 34,5 | 7,2 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 2,6 | 3,1 | < 0,5 | < 0,5 |
| ÖISME | 18:1 | 35,5 | 37,0 | 46,3 | 63,1 |
| LinolSME | 18:2 | 4,1 | 9,6 | 17,2 | 18,6 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0,5 | 1,3 | 2,0 | 11,1 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 42,2 | 51,0 | 65,5 | 92,8 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A2: Fettsäuremuster der Ausgangsprodukte (nach 6 Monaten (Spalte 3) bzw. 10 Monaten (Spalten 4-6))

| Ester | Kette | [%] TFME ohne BHT Ausgang | [%] TFME mit BHT Ausgang | [%] AFME Ausgang | [%] RME Ausgang |
|----------------------------|-------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------|-----------------------|
| LaurinSME | 12:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| MyristinSME | 14:0 | 5,7 | 2,2 | 1,0 | < 0,5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 33,3 | 30,3 | 27,7 | 7,5 |
| MargarinSME | 17:0 | 0,9 | 0,8 | < 0,5 | < 0,5 |
| StearinSME | 18:0 | 20,7 | 16,5 | 7,5 | < 0,5 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ gesättigte FSME | | 60,6 | 49,8 | 36,2 | 7,5 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 4,1 | 2,9 | 1,0 | < 0,5 |
| ÖISME | 18:1 | 30,2 | 38,0 | 45,0 | 60,4 |
| LinolSME | 18:2 | 5,1 | 8,1 | 16,4 | 21,3 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0,5 | 1,2 | 1,7 | 10,8 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 39,4 | 50,2 | 63,8 | 92,5 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A3: Parameter zur Bestimmung der Sauerstoffbindung mit dem Oxitop-Messsystem

| Probenvolumen (mL) | Messbereich (mg/L) | Umrechnungs-Faktor |
|--------------------|--------------------|--------------------|
| 432 | 0 - 40 | 1 |
| 365 | 0 - 80 | 2 |
| 250 | 0 - 200 | 5 |
| 164 | 0 - 400 | 10 |
| 97 | 0 - 800 | 20 |
| 43,5 | 0 - 2000 | 50 |
| 22,7 | 0 - 4000 | 100 |

Tabelle A4: TFME mit BHT - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft

| Ester | Kette | [%] TFME mit BHT Ausgang | [%] Stearinphase Winter 1 | [%] Stearinphase Winter 2 | [%] Stearinphase Winter 3 |
|----------------------------|-------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| LaurinSME | 12:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| MyristinSME | 14:0 | 2,5 | 1,9 | 1,6 | 1,5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 30,1 | 35,0 | 31,3 | 35,1 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0,5 | < 0,5 | 1,1 | 1,0 |
| StearinSME | 18:0 | 16,6 | 31,3 | 33,5 | 35,2 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ gesättigte FSME | | 49,2 | 68,2 | 67,5 | 72,8 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 3,2 | 2,1 | 2,0 | 1,8 |
| ÖISME | 18:1 | 35,6 | 23,0 | 22,0 | 20,2 |
| LinolSME | 18:2 | 10,1 | 5,6 | 7,5 | 5,2 |
| LinolenSME | 18:3 | 1,9 | 1,1 | 1,0 | < 0,5 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 50,8 | 31,8 | 32,5 | 27,2 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A5: TFME mit BHT – Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft

| | Ox.stab. [h] | JZ | POZ |
|-----------------------|--------------|----|-----|
| TFME Ausgang | 2,9 | 62 | 0,8 |
| Stearinphase 1 | 3,3 | 43 | 0,8 |
| Stearinphase 2 | 3,1 | 39 | 0,8 |
| Stearinphase 3 | 3,3 | 37 | 0,8 |

Tabelle A6: TFME mit BHT – Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft (Wiederholungsexperiment)

| | Ox.stab. [h] | JZ | POZ |
|-----------------------|---------------------|-----------|------------|
| TFME Ausgang | 2,9 | 62 | 0,8 |
| Stearinphase 1 | 3,0 | 41 | 0,8 |
| Stearinphase 2 | 3,0 | 40 | 0,8 |
| Stearinphase 3 | 2,9 | 38 | 0,8 |

Tabelle A7: TFME ohne BHT - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft

| Ester | Kette | [%] TFME ohne BHT Ausgang | [%] Stearinphase Winter 1 | [%] Stearinphase Winter 2 | [%] Stearinphase Winter 3 |
|----------------------------|-------|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| LaurinSME | 12:0 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | 3.6 | 3.8 | 4.0 | 3.5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 31.3 | 30.1 | 29.6 | 29.5 |
| MargarinSME | 17:0 | 0.8 | 0.9 | 1.0 | 0.9 |
| StearinSME | 18:0 | 19.6 | 26.6 | 26.3 | 30.8 |
| ArachinSME | 20:0 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| BehenSME | 22:0 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 55.3 | 61.4 | 60.9 | 64.7 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 1.7 | 2.0 | 1.8 | 2.0 |
| ÖlSME | 18:1 | 39.0 | 32.0 | 33.6 | 29.6 |
| LinolSME | 18:2 | 4.0 | 4.6 | 3.7 | 3.7 |
| LinolenSME | 18:3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| ArachidonSME | 20:4 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 44.7 | 38.6 | 39.1 | 35.3 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A8: TFME ohne BHT – Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft

| | Ox.stab. [h] | JZ | POZ |
|-----------------------|---------------------|-----------|------------|
| TFME Ausgang | 2,8 | 46 | 0,6 |
| Stearinphase 1 | 2,9 | 38 | 0,6 |
| Stearinphase 2 | 3,1 | 39 | 0,6 |
| Stearinphase 3 | 2,9 | 38 | 0,6 |

Tabelle A9: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | [%] Stearinphase Winter 1 | [%] Stearinphase Winter 2 | [%] Stearinphase Winter 3 |
|----------------------------|-------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 30.1 | 33.6 | 32.8 | 33.6 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 9.2 | 12.5 | 11.9 | 12.3 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 39.3 | 46.1 | 44.7 | 45.9 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| ÖlSME | 18:1 | 37.9 | 33.4 | 38 | 35.1 |
| LinolSME | 18:2 | 19.8 | 17.8 | 15.4 | 19.0 |
| LinolenSME | 18:3 | 3.0 | 2.7 | 1.9 | < 0.5 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 60.7 | 53.9 | 55.3 | 54.1 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A10: AFME – Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft

| | Ox.stab. [h] | JZ | POZ |
|-----------------------|---------------------|-----------|------------|
| AFME Ausgang | 2,5 | 76 | 6,2 |
| Stearinphase 1 | 2,2 | 70 | 6,2 |
| Stearinphase 2 | 2,1 | 68 | 6,2 |
| Stearinphase 3 | 2,1 | 64 | 6,2 |

Tabelle A11: RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft (dekantiert)

| Ester | Kette | [%] RME Ausgang | [%] Stearinphase Winter 1 | [%] Stearinphase Winter 2 |
|----------------------------|-------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| LaurinSME | 12:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 5,4 | 7,4 | 16,4 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| StearinSME | 18:0 | 1,8 | 3,3 | 5,8 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ gesättigte FSME | | 7,2 | 10,7 | 22,2 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| ÖSME | 18:1 | 63,1 | 56,9 | 51,7 |
| LinolSME | 18:2 | 18,6 | 20,8 | 16,7 |
| LinolenSME | 18:3 | 11,1 | 11,6 | 9,4 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 92,8 | 89,3 | 77,8 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A12: RME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Luft (gekühlte Fritte)

| Ester | Kette | [%] RME Ausgang | [%] Stearinphase Winter 1 |
|----------------------------|-------|-----------------------|---------------------------------|
| LaurinSME | 12:0 | < 0,5 | < 0,5 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0,5 | < 0,5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 5,4 | 10,8 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0,5 | < 0,5 |
| StearinSME | 18:0 | 1,8 | 3,8 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0,5 | < 0,5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ gesättigte FSME | | 7,2 | 14,6 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | < 0,5 | < 0,5 |
| ÖSME | 18:1 | 63,1 | 55,8 |
| LinolSME | 18:2 | 18,6 | 18,6 |
| LinolenSME | 18:3 | 11,1 | 11,0 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 92,8 | 85,4 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 |

Tabelle A13: RME – Oxidationsstabilitäten und Jodzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft

| | Ox.stab. [h] | JZ |
|-----------------------|--------------|-----|
| RME Ausgang | 7,6 | 113 |
| Stearinphase 1 | 7,1 | 101 |

Tabelle A14: TFME mit BHT - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Stickstoff

| Ester | Kette | [%] TFME mit BHT Ausgang | [%] Stearinphase Winter 1 | [%] Stearinphase Winter 2 | [%] Stearinphase Winter 3 |
|----------------------------|-------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| LaurinSME | 12:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| MyristinSME | 14:0 | 2,6 | 1,9 | 1,9 | 1,8 |
| PalmitinSME | 16:0 | 30,6 | 36,2 | 33,7 | 31,5 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0,5 | 0,9 | 1,1 | 1,0 |
| StearinSME | 18:0 | 18,5 | 28,0 | 31,4 | 31,6 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ gesättigte FSME | | 51,7 | 67 | 68,1 | 65,9 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 3,6 | 1,9 | 2,5 | 2,1 |
| ÖISME | 18:1 | 32,8 | 23,1 | 20,6 | 24,3 |
| LinolSME | 18:2 | 11,9 | 6,8 | 7,5 | 6,7 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0,5 | 1,2 | 1,3 | 1,0 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 48,3 | 33 | 31,9 | 34,1 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A15: TFME mit BHT – Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff

| FSME | | Ox.stab. [h] | JZ | POZ |
|--|------------------|--------------|----|-----|
| TFME mit BHT unter Luft | Ausgangsmaterial | 2,9 | 62 | 0.8 |
| | Stearinphse 1 | 3,3 | 43 | 0.8 |
| | Stearinphse 2 | 3,1 | 39 | 0.8 |
| | Stearinphse 3 | 3,3 | 37 | 0.8 |
| TFME mit BHT unter Stickstoff | Ausgangsmaterial | 2,9 | 62 | 0.8 |
| | Stearinphse 1 | 3,1 | 46 | 0.8 |
| | Stearinphse 2 | 3,2 | 42 | 0.8 |
| | Stearinphse 3 | 2,9 | 34 | 0.8 |

Tabelle A16: TFME ohne BHT – Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff

| FSME | | Ox.stab. | JZ | POZ |
|---------------------------------------|------------------|----------|----|-----|
| TFME ohne BHT unter Luft | Ausgangsmaterial | 2,8 | 46 | 0,6 |
| | 1.Stearinphse | 2,9 | 38 | 0,6 |
| | 2.Stearinphse | 3,1 | 39 | 0,6 |
| | 3.Stearinphse | 2,9 | 38 | 0,6 |
| TFME ohne BHT unter Stickstoff | Ausgangsmaterial | 2,8 | 45 | 0,6 |
| | 1.Stearinphse | 2,9 | 38 | 0,6 |
| | 2.Stearinphse | 2,7 | 35 | 0,6 |
| | 3.Stearinphse | 2,9 | 33 | 0,6 |

Tabelle A17: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Winterisierung unter Stickstoff

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | [%] Stearinphase Winter 1 | [%] Stearinphase Winter 2 | [%] Stearinphase Winter 3 |
|----------------------------|-------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| LaurinSME | 12:0 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 30.1 | 30.8 | 32.8 | 39.6 |
| MargarinSME | 17:0 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 9.2 | 9.5 | 9.4 | 12.3 |
| ArachinSME | 20:0 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| BehenSME | 22:0 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 39.3 | 40.3 | 42.2 | 51.9 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| ÖISME | 18:1 | 40.9 | 42.3 | 39.6 | 34.3 |
| LinolSME | 18:2 | 19.8 | 17.4 | 18.2 | 13.8 |
| LinolenSME | 18:3 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| ArachidonSME | 20:4 | <0.5 | <0.5 | <0.5 | <0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 60.7 | 59.7 | 57.8 | 48.1 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A18: AFME – Oxidationsstabilitäten, Jodzahlen und Peroxidzahlen vor und nach Winterisierung unter Luft bzw. Stickstoff

| FSME | | Ox.stab. | JZ | POZ |
|------------------------------|------------------|----------|----|-----|
| AFME unter Luft | Ausgangsmaterial | 2,5 | 76 | 6,2 |
| | Stearinphse 1 | 2,2 | 70 | 6,2 |
| | Stearinphse 2 | 2,1 | 68 | 6,2 |
| | Stearinphse 3 | 2,1 | 64 | 6,2 |
| AFME unter Stickstoff | Ausgangsmaterial | 2,5 | 75 | 6,2 |
| | Stearinphse 1 | 2,7 | 73 | 6,2 |
| | Stearinphse 2 | 2,3 | 69 | 6,2 |
| | Stearinphse 3 | 2,8 | 63 | 6,2 |

Tabelle A19: Fettsäurezusammensetzung des winterisierten TFME mit BHT vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol

| Ester | [%] TFME mit BHT Ausgang | [%] Stearinphase 1 | [%] Stearinphase 1 Methanol-Waschen |
|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|---|
| LaurinSME | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| MyristinSME | 2,5 | 1,9 | < 0,5 |
| PalmitinSME | 30,1 | 35,0 | 50,6 |
| MargarinSME | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| StearinSME | 16,6 | 31,3 | 34,6 |
| ArachinSME | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| BehenSME | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ gesättigte FSME | 49,2 | 68,2 | 85,2 |
| PalmitoleinSME | 3,2 | 2,1 | < 0,5 |
| ÖISME | 35,6 | 23,0 | 14,7 |
| LinolSME | 10,1 | 5,6 | < 0,5 |
| LinolenSME | 1,9 | 1,1 | < 0,5 |
| ArachidonSME | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Σ ungesättigte FSME | 50,8 | 31,8 | 14,7 |
| Gesamt FSME | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A20: Fettsäurezusammensetzung des winterisierten TFME ohne BHT vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol

| Ester | [%] TFME ohne BHT Ausgang | [%] Stearinphase 1 | [%] Stearinphase 1 Methanol-Waschen |
|----------------------------|---------------------------------|-----------------------|---|
| LaurinSME | <0.5 | <0.5 | < 0,5 |
| MyristinSME | 3.6 | 3.8 | 2,0 |
| PalmitinSME | 31.3 | 30.1 | 35,6 |
| MargarinSME | 0.8 | 0.9 | < 0,5 |
| StearinSME | 19.6 | 26.6 | 45,8 |
| ArachinSME | <0.5 | <0.5 | < 0,5 |
| BehenSME | <0.5 | <0.5 | < 0,5 |
| Σ gesättigte FSME | 55.3 | 61.4 | 83,4 |
| PalmitoleinSME | 1.7 | 2.0 | < 0,5 |
| ÖISME | 39.0 | 32.0 | 16,7 |
| LinolSME | 4.0 | 4.6 | < 0,5 |
| LinolenSME | <0.5 | <0.5 | < 0,5 |
| ArachidonSME | <0.5 | <0.5 | < 0,5 |
| Σ ungesättigte FSME | 44.7 | 38.6 | 16,7 |
| Gesamt FSME | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A21: Fettsäurezusammensetzung des winterisierten AFME vor und nach Waschen der Stearinphase mit Methanol

| Ester | [%] AFME Ausgang | [%] Stearinphase 1 | [%] Stearinphase 1 Methanol-Waschen |
|----------------------------|------------------------|-----------------------|---|
| LaurinSME | < 0.5 | < 0.5 | < 0,5 |
| MyristinSME | < 0.5 | < 0.5 | < 0,5 |
| PalmitinSME | 30.1 | 33.6 | 44,4 |
| MargarinSME | < 0.5 | < 0.5 | < 0,5 |
| StearinSME | 9.2 | 12.5 | 16,5 |
| ArachinSME | < 0.5 | < 0.5 | < 0,5 |
| BehenSME | < 0.5 | < 0.5 | < 0,5 |
| Σ gesättigte FSME | 39.3 | 46.1 | 60,9 |
| PalmitoleinSME | < 0.5 | < 0.5 | < 0,5 |
| ÖISME | 37.9 | 33.4 | 29,4 |
| LinolSME | 19.8 | 17.8 | 9,7 |
| LinolenSME | 3.0 | 2.7 | < 0,5 |
| ArachidonSME | < 0.5 | < 0.5 | < 0,5 |
| Σ ungesättigte FSME | 60.7 | 53.9 | 39,1 |
| Gesamt FSME | 100 | 100 | 100 |

Tabelle A22: Fettsäurezusammensetzung der FSME nach SB-Bestimmung bei 20 °C und 40 °C

| Ester | SB ₁₄ bei 20 °C Verteilung der FSME in [%] | | | SB ₁₄ bei 30 °C Verteilung der FSME in [%] | | |
|----------------------------|--|-------------|-------------|--|-------------|-------------|
| | AFME | TFME | RME | AFME | TFME | RME |
| LaurinSME | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| MyristinSME | 1,6 | 6,4 | < 0,5 | 1,6 | 6,1 | <0,5 |
| PalmitinSME | 29,9 | 39,3 | 7,3 | 30,0 | 39,0 | 6,5 |
| MargarinSME | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| StearinSME | 9,0 | 17,2 | < 0,5 | 9,5 | 17,6 | 2,2 |
| ArachinSME | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| BehenSME | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| Σ gesättigte FSME | 40,6 | 62,8 | 7,3 | 41,1 | 62,7 | 8,7 |
| PalmitoleinSME | < 0,5 | 2,7 | < 0,5 | <0,5 | 3,7 | <0,5 |
| ÖlSME | 39,2 | 29,0 | 59,6 | 38,0 | 28,1 | 51,7 |
| LinolSME | 18,5 | 5,4 | 21,2 | 20,9 | 5,5 | 23,4 |
| LinolenSME | 1,7 | < 0,5 | 11,9 | <0,5 | <0,5 | 16,2 |
| ArachidonSME | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | <0,5 | <0,5 | <0,5 |
| Σ ungesättigte FSME | 59,4 | 37,2 | 92,7 | 58,9 | 37,3 | 91,3 |
| Gesamt FSME | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

| SB ₁₄ bei 40 °C Verteilung der FSME in [%] | | |
|--|-------------|-------------|
| AFME | TFME | RME |
| < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| 1,4 | 5,2 | < 0,5 |
| 31,9 | 34,9 | 7,6 |
| < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| 9,5 | 18,9 | < 0,5 |
| < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| 42,8 | 59,0 | 7,6 |
| < 0,5 | 2,6 | < 0,5 |
| 39,2 | 33,5 | 63,9 |
| 16,4 | 4,9 | 18,8 |
| 1,6 | < 0,5 | 9,7 |
| < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| 57,2 | 41,0 | 92,4 |
| 100 | 100 | 100 |

SB: Sauerstoffbindung, Index: Versuchsdauer [Tage]

Tabelle A23: Sauerstoffverbrauch und analytische Parameter der FSME vor und nach dem SB-Versuch

| | Ausgangsprodukte | | | nach SB bei 20 °C | | | | nach SB bei 30 °C | | | |
|-------------|------------------|-----|-------------------------------------|-------------------|---------------|-----|-------------------------------------|-------------------|---------------|-----|-------------------------------------|
| | Ox.st. [h] | JZ | POZ [mmol O ₂ /kg] | SB [mg/L] | Ox.st. [h] | JZ | POZ [mmol O ₂ /kg] | SB [mg/L] | Ox.st. [h] | JZ | POZ [mmol O ₂ /kg] |
| TFME | 2,8 | 61 | 0,3 | 26 | 2,4 | 47 | 0,7 | 26 | 2,2 | 46 | 0,7 |
| AFME | 3,0 | 78 | 5,0 | 65 | 2,5 | 79 | 6,2 | 65 | 1,7 | 78 | 6,8 |
| RME | 7,3 | 112 | 4,2 | 52 | 6,3 | 110 | 4,3 | 169 | 4,6 | 110 | 13,0 |

| | nach SB bei 40 °C | | | |
|-------------|-------------------|---------------|-----|-------------------------------------|
| | SB [mg/L] | Ox.st. [h] | JZ | POZ [mmol O ₂ /kg] |
| TFME | 60 | 2,1 | 46 | 2,4 |
| AFME | 220 | 1,5 | 77 | 11,9 |
| RME | 440 | 2,9 | 107 | 35,4 |

Tabelle A24: Elementgehalte in Fettsäuremethylestern

| Element | TFME ohne BHT [mg/kg] | TFME mit BHT [mg/kg] | AFME [mg/kg] | RME [mg/kg] |
|-----------|--------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|
| Al | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| B | < 12,5 | 13,2 | 18,6 | < 12,5 |
| Ca | < 40 | < 40 | < 40 | < 40 |
| Cd | < 5 | < 5 | < 5 | < 5 |
| Cr | < 5 | < 5 | < 5 | < 5 |
| Cu | < 5 | < 5 | < 5 | < 5 |
| Fe | < 5 | < 5 | < 5 | < 5 |
| K | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| Mn | < 5 | < 5 | < 5 | < 5 |
| Mo | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| Na | < 60 | < 60 | < 60 | < 60 |
| Ni | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| P | < 20 | < 20 | < 20 | < 20 |
| Pb | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| S | < 12,5 | < 12,5 | < 12,5 | < 12,5 |
| Sn | < 12,5 | < 12,5 | < 12,5 | < 12,5 |
| V | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| Zn | < 5 | < 5 | < 5 | < 5 |

Tabelle A25: Flüchtige Verbindungen nach Erhitzen von Ölsäuremethylester

A 5 h, 110 °C, synthetische Luft,
 Adsorption auf Kieselgel,
 Headspace GC/MS,
 Detektion im Scan Modus und unter Verwendung der geräteinternen Bibliotheken
 NIST 98 und NBS

| RT [min] | Bibliotheksvorschlag | Qualität der Übereinstimmung [%] |
|-------------|------------------------|--|
| 7.90 | 1-Hexen-3,5-dimethyl | 79 |
| 9.12 | Hexanal | 79 |
| 10.78 | 2-Hexenal | 82 |
| 11.43 | 2-Heptanon | 77 |
| 11.61 | Heptanal | 86 |
| 11.81 | Hexansäuremethylester | 82 |
| 13.06 | 2-Heptenal | 84 |
| 13.81 | Heptansäuremethylester | 79 |

Tabelle A26: Flüchtige Verbindungen nach Erhitzen von Ölsäuremethylester

B 5 h, 110 °C, synthetische Luft,
 Absorption in Wasser,
 Headspace GC/MS,
 Detektion im Scan Modus und unter Verwendung der geräteinternen Bibliotheken
 NIST 98 und NBS

| RT [min] | Bibliotheksvorschlag | Qualität der Übereinstimmung [%] |
|-------------|-------------------------|--|
| 9.61 | 2-Hexanon | 75 |
| 11.40 | 2-Hexenal | 85 |
| 12.38 | Hexansäuremethylester | 77 |
| 13.63 | 2-Heptenal | 84 |
| 14.07 | 2-Octanon | 72 |
| 14.27 | Octanal | 81 |
| 15.94 | 2-Nonanon | 81 |
| 16.09 | 3-Octensäuremethylester | 78 |
| 17.65 | 2-Decanon | 84 |
| 17.76 | 8-Nonensäuremethylester | 84 |
| 18.99 | 2-Decenal | 89 |
| 19.33 | 4-Decensäuremethylester | 81 |

Tabelle A27: BHT-Verteilung in den verschiedenen Winterisierungsfractionen

| | WA [g] | BHT [mg/g Ester] | BHT-Konz. [%] |
|-----------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Stearinphase 1 | 12 | 0,053 | 43 |
| Oleinphase 1 | 395 | 0,070 | 57 |

WA: Winterisierungsausbeute

Tabelle A28: Verteilung der dotierten BHT in den verschiedenen Winterisierungsfractionen

| | WA [g] | BHT-Konz. [mg/g Ester] | BHT-Konz. [%] |
|-----------------------|---------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Stearinphase 1 | 86,2 | 0,20 | 37 |
| Oleinphase 1 | 581,8 | 0,34 | 63 |
| Stearinphase 2 | 35,8 | 0,18 | 41 |
| Oleinphase 2 | 20,3 | 0,26 | 59 |
| Stearinphase 3 | 13,5 | 0,19 | 48 |
| Oleinphase 3 | 3,6 | 0,21 | 52 |

WA: Winterisierungsausbeute

Tabelle A29: Verteilung der dotierten Tocopherol in den verschiedenen Winterisierungsfractionen

| | WA [g] | Tocopherol [mg/g Ester] | Tocopherol-Konz. [%] |
|-----------------------|---------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Stearinphase 1 | 120 | 1,16 | 46 |
| Oleinphase 1 | 327 | 1,35 | 54 |
| Stearinphase 2 | 30 | 0,93 | 45 |
| Oleinphase 2 | 50 | 1,14 | 55 |

WA: Winterisierungsausbeute

Tabelle A30: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PIP-Membran und n-Hexan

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 3 h | | Dialyse 6 h | | Dialyse 9 h | | Dialyse 18 h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | 0.6 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21 | 20.8 | 25.1 | 19.8 | 24 | 16.9 | 19.8 | 20.9 | 20.8 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.0 | 7.6 | 7.8 | 7.4 | 7.5 | 7.5 | 7.1 | 6.4 | 6.0 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 28.6 | 28.4 | 32.9 | 27.2 | 31.5 | 24.4 | 26.9 | 27.3 | 26.8 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| ÖSME | 18:1 | 42.7 | 50.2 | 46.6 | 52.7 | 49.1 | 50.9 | 47.1 | 45.3 | 44.7 |
| LinolSME | 18:2 | 26.2 | 19.9 | 18.7 | 18.5 | 17.7 | 23 | 24.2 | 25.7 | 26.9 |
| LinolenSME | 18:3 | 1.8 | 1.5 | 1.8 | 1.6 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 1.7 | 1.6 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 71.4 | 71.6 | 67.1 | 72.8 | 68.5 | 75.6 | 73.1 | 72.7 | 73.2 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A31: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PE-Membran und n-Hexan

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 6 h | | Dialyse 12 h | | Dialyse 18 h | | Dialyse 24 h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.6 |
| MyristinSME | 14:0 | 0.6 | 0.6 | 1.2 | < 0.5 | 1.0 | < 0.5 | 1.1 | < 0.5 | 1.3 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21 | 20.2 | 28.4 | 19.4 | 26.6 | 20.1 | 27.7 | 18.8 | 28.6 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.0 | 6.9 | 6.8 | 6.9 | 6.9 | 7.2 | 7.1 | 7.2 | 7.2 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 28.6 | 27.7 | 37.0 | 26.3 | 34.5 | 27.3 | 36.5 | 26 | 37.7 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | 0.7 | 0.8 | 0.6 | 0.8 | 0.7 | 0.8 | 0.7 | 0.8 |
| ÖSME | 18:1 | 42.7 | 44.5 | 38.4 | 45.6 | 40.1 | 43.6 | 37.6 | 45.2 | 38.3 |
| LinolSME | 18:2 | 26.2 | 25.4 | 22.3 | 25.8 | 23 | 26.6 | 23.4 | 26.4 | 21.6 |
| LinolenSME | 18:3 | 1.8 | 1.7 | 1.5 | 1.7 | 1.6 | 1.8 | 1.7 | 1.7 | 1.6 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 71.4 | 72.3 | 63 | 73.7 | 65.5 | 72.7 | 63.5 | 74.0 | 62.3 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A32: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PP-Membran und n-Hexan

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 6h | | Dialyse 12h | | Dialyse 24h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | 0.6 | 0.8 | 1.1 | < 0.5 | 1.0 | < 0.5 | 0.8 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21 | 21.3 | 27.2 | 20.5 | 26.2 | 18.5 | 24.3 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.0 | 7.3 | 7.1 | 7.4 | 6.9 | 7.6 | 7.1 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 28.6 | 29.4 | 36 | 27.9 | 34.1 | 26.1 | 32.2 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | 0.7 | 0.9 | 0.6 | 0.8 | 0.6 | 0.8 |
| ÖSME | 18:1 | 42.7 | 43.1 | 38.1 | 44.1 | 39.7 | 46.0 | 40.2 |
| LinolSME | 18:2 | 26.2 | 25.1 | 23.3 | 25.7 | 23.8 | 25.8 | 25.1 |
| LinolenSME | 18:3 | 1.8 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.6 | 1.5 | 1.7 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 71.4 | 70.6 | 64 | 72.1 | 65.9 | 73.9 | 67.8 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A33: Verteilung der gesättigten und ungesättigten FSME im Dialysat und Rückstand vor und nach wiederholter Dialyse des Dialysat für 24 h; jeweils mit PE-Membran und n-Hexan

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 1 | | Dialyse 2 | | Dialyse 3 | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | 0.7 | 1.9 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0.5 | < 0.5 | 1.1 | 0.7 | 1.7 | 1.4 | 3.3 |
| PalmitinSME | 16:0 | 20.9 | 19.3 | 28 | 24.4 | 33.5 | 32.1 | 38.9 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 6.8 | 7.1 | 7.1 | 7.2 | 7.3 | 7.3 | 7.1 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 27.7 | 26.4 | 36.2 | 32.3 | 42.5 | 41.5 | 51.2 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 0.7 | 0.9 | 0.9 | 1.1 |
| ÖSME | 18:1 | 44.0 | 44.9 | 38.5 | 40.8 | 33.5 | 34.4 | 27.9 |
| LinolSME | 18:2 | 26.0 | 26.3 | 22.9 | 24.6 | 21.5 | 21.8 | 18.3 |
| LinolenSME | 18:3 | 1.7 | 1.7 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.4 | 1.5 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 72.3 | 73.6 | 63.8 | 67.7 | 57.5 | 58.5 | 48.8 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A34: AFME - Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PIP-Membran und Aceton

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 3 h | | Dialyse 9 h | | Dialyse 12 h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-----------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0.5 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | < 0.5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21.8 | 18.6 | 22.1 | 13.2 | 20.5 | 11.4 | 21.2 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.3 | 5.9 | 6.3 | 4.8 | 6.6 | 4.2 | 7.4 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 29.1 | 24.5 | 29 | 18.0 | 27.7 | 15.6 | 28.6 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.8 | 0.7 |
| ÖISME | 18:1 | 45.1 | 45.8 | 44.5 | 48.5 | 45.9 | 46.5 | 43.5 |
| LinolSME | 18:2 | 25.1 | 27.4 | 24.7 | 30.9 | 24.5 | 34.8 | 25.8 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0.5 | 1.7 | 1.2 | 1.9 | 1.2 | 2.3 | 1.4 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 70.9 | 75.5 | 71 | 82.0 | 72.3 | 84.4 | 71.4 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A35: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PIP-Membran und
n-Hexan : Aceton (2:1)

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 3 h | | Dialyse 9 h | | Dialyse 12 h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0.5 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21.8 | 17.8 | 21.3 | 19.0 | 20.9 | 17.8 | 20.6 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.3 | 6.8 | 6.5 | 7.0 | 6.2 | 7.2 | 5.9 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 29.1 | 24.6 | 28.4 | 26 | 27.7 | 25.0 | 27.0 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | < 0.5 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | < 0.5 | 0.5 |
| ÖISME | 18:1 | 45.1 | 47.9 | 44.1 | 46.0 | 45.2 | 49.8 | 45.9 |
| LinolSME | 18:2 | 25.1 | 26.4 | 25.7 | 26.0 | 25.3 | 25.2 | 25.4 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0.5 | 1.1 | 1.1 | 1.4 | 1.2 | < 0.5 | 1.2 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 70.9 | 75.4 | 71.6 | 74 | 72.3 | 75.0 | 73.0 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A36: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PIP-Membran und
n-Hexan : Aceton (1:1)

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 3 h | | Dialyse 9 h | | Dialyse 12 h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-----------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0.5 | < 0.5 | 0.7 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21.8 | 17.8 | 21.7 | 16.8 | 22 | 16.1 | 21.9 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.3 | 7.0 | 6.6 | 6.7 | 6.3 | 6.6 | 6.4 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 29.1 | 24.8 | 29 | 23.5 | 28.3 | 22.7 | 28.3 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| ÖISME | 18:1 | 45.1 | 47.1 | 43.7 | 50.1 | 46.2 | 50.5 | 46.1 |
| LinolSME | 18:2 | 25.1 | 27.0 | 25.6 | 26.3 | 25.5 | 26.7 | 25.5 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0.5 | 1.1 | 1.1 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 70.9 | 75.2 | 71 | 76.4 | 71.7 | 77.2 | 71.6 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A37: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PIP-Membran und
n-Hexan : Aceton (1:2)

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 3 h | | Dialyse 9 h | | Dialyse 12 h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0.5 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.7 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21.8 | 17.7 | 22.2 | 14.9 | 20.6 | 15.3 | 21.3 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.3 | 6.7 | 7.1 | 5.8 | 6.1 | 6.6 | 7.0 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 29.1 | 24.4 | 29.9 | 20.7 | 27.3 | 21.9 | 29.0 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | 0.6 | 0.7 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.9 |
| ÖISME | 18:1 | 45.1 | 46.7 | 42.7 | 50.4 | 45.6 | 49.6 | 44.0 |
| LinolSME | 18:2 | 25.1 | 26.9 | 25.6 | 27.8 | 25.5 | 26.9 | 24.7 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0.5 | 1.4 | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.6 | 1.4 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 70.9 | 75.6 | 70.1 | 79.3 | 72.7 | 78.1 | 71.0 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A38 : AFME - Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PE-Membran und Aceton

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 4 h | | Dialyse 9 h | | Dialyse 12 h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.5 | < 0.5 | 0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0.5 | 0.6 | 1.2 | 0.6 | 1.1 | 0.6 | 1.1 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21.8 | 21.1 | 32.5 | 19.6 | 30.0 | 20.0 | 29.3 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.3 | 6.9 | 9.9 | 6.4 | 8.9 | 6.7 | 8.6 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 29.1 | 28.6 | 44.2 | 26.6 | 40.0 | 27.3 | 39.0 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.8 | 0.7 | 0.8 |
| ÖISME | 18:1 | 45.1 | 44.6 | 37.0 | 46.1 | 40.6 | 45.5 | 40.2 |
| LinolSME | 18:2 | 25.1 | 25.0 | 17.5 | 25.3 | 17.7 | 25.1 | 19.0 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0.5 | 1.1 | 0.6 | 1.3 | 0.9 | 1.4 | 1.0 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 70.9 | 71.4 | 55.8 | 73.4 | 60.0 | 72.7 | 61.0 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A39: : AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PE-Membran und n-Hexan : Aceton (2:1)

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 4 h | | Dialyse 9 h | | Dialyse 12 h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.5 | < 0.5 | 0.5 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0.5 | 0.6 | 1.2 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 1.0 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21.8 | 21.2 | 29.8 | 19.7 | 28.5 | 19.1 | 28.5 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.3 | 7.0 | 7.7 | 6.3 | 6.7 | 5.6 | 6.6 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 29.1 | 28.8 | 39.3 | 26.5 | 36.7 | 25.2 | 36.6 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | 0.7 | 0.8 | 0.6 | 0.7 | 0.6 | 0.6 |
| ÖISME | 18:1 | 45.1 | 43.6 | 37.9 | 45.8 | 40.2 | 46.9 | 40.5 |
| LinolSME | 18:2 | 25.1 | 25.8 | 21.0 | 25.8 | 21.3 | 26.1 | 21.3 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0.5 | 1.1 | 1.0 | 1.3 | 1.1 | 1.2 | 1.0 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 70.9 | 71.2 | 60.7 | 73.5 | 63.3 | 74.8 | 63.4 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A40: AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PE-Membran und
n-Hexan : Aceton (1:1)

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 4 h | | Dialyse 9 h | | Dialyse 12 h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.6 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0.5 | 0.6 | 1.3 | 0.6 | 1.1 | 0.6 | 1.0 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21.8 | 21.2 | 30.5 | 20.0 | 29.5 | 19.3 | 29.2 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.3 | 7.0 | 8.0 | 6.1 | 7.3 | 6.2 | 7.1 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 29.1 | 28.8 | 40.4 | 26.7 | 38.5 | 26.1 | 37.9 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | 0.7 | 0.8 | 0.6 | 0.7 | 0.6 | 0.7 |
| ÖISME | 18:1 | 45.1 | 43.6 | 37.6 | 46.1 | 39.5 | 46.1 | 39.9 |
| LinolSME | 18:2 | 25.1 | 25.8 | 20.4 | 25.6 | 20.3 | 26.0 | 20.5 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0.5 | 1.1 | 0.8 | 1.0 | 1.0 | 1.2 | 1.0 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 70.9 | 71.2 | 59.6 | 73.3 | 61.5 | 73.9 | 62.1 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Tabelle A41: : AFME – Fettsäuremuster vor und nach Dialyse mit PE-Membran und
n-Hexan : Aceton (1:2)

| Ester | Kette | [%] AFME Ausgang | Dialyse 4 h | | Dialyse 9 h | | Dialyse 12 h | |
|----------------------------|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D | [%] R | [%] D |
| LaurinSME | 12:0 | < 0.5 | < 0.5 | 0.6 | < 0.5 | 0.5 | < 0.5 | 0.6 |
| MyristinSME | 14:0 | < 0.5 | 0.6 | 1.3 | 0.5 | 1.0 | 0.6 | 1.1 |
| PalmitinSME | 16:0 | 21.8 | 21.2 | 31.2 | 19.5 | 29.9 | 19.6 | 28.8 |
| MargarinSME | 17:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| StearinSME | 18:0 | 7.3 | 6.9 | 8.2 | 5.8 | 7.1 | 6.7 | 7.6 |
| ArachinSME | 20:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| BehenSME | 22:0 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ gesättigte FSME | | 29.1 | 28.7 | 41.3 | 25.8 | 38.5 | 26.9 | 38.1 |
| PalmitoleinSME | 16:1 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.9 |
| ÖISME | 18:1 | 45.1 | 43.8 | 37.9 | 46.3 | 40.0 | 44.6 | 39.4 |
| LinolSME | 18:2 | 25.1 | 25.7 | 19.3 | 26.2 | 19.9 | 26.4 | 20.6 |
| LinolenSME | 18:3 | < 0.5 | 1.1 | 0.8 | 1.1 | 0.9 | 1.4 | 1.0 |
| ArachidonSME | 20:4 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 | < 0.5 |
| Σ ungesättigte FSME | | 70.9 | 71.3 | 58.7 | 74.2 | 61.5 | 73.1 | 61.9 |
| Gesamt FSME | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

R: Rückstand D: Dialysat

Lebenslauf

Persönliche Daten

| | |
|---------------------|----------------|
| Name | Taher Sahlabji |
| Geburtsdatum | 01.01.1976 |
| Geburtsort | Aleppo |
| Familienstand | ledig |
| Staatsangehörigkeit | syrisch |

Ausbildung

| | |
|-------------|---|
| 1995 | Abitur - Naturwissenschaftliches Gymnasium, Aleppo-Syrien |
| 1995 - 1999 | Studium der Chemie an der Aleppo Universität |
| 1999 - 2000 | Diplom in Analytischer Chemie an der Aleppo Universität |
| 2001 – 2003 | Master in Analytischer Chemie an der Aleppo Universität |

Tätigkeiten

| | |
|-----------------|--|
| 10/2000-10/2004 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Analytische Chemie der Universität Aleppo |
| seit 10/2004 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig |